CHEMICAL LIBRARY

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Großlichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B., E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem, A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Pasadena, O. PETTERSSON in Stockholm, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock, R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

GEH. REG.-RAT, PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCVII. BAND, 1./3. HEFT

MIT 47 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 2. Februar 1921

Inhalt.

Seite

J. Lifschitz und *Ernst Rosenbohm*, Studien über Chromophorfunktion. VII. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe II. (Mit 9 Figuren im Text) 1

J. Lifschitz, Studien über Chromophorfunktion. VIII. Über die Chromophore »konjugierter« Verbindungen 15

Robert Grießbach, Beitrag zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte. (Mit 6 Kurventafeln) 22

Gertrud Aronheim, Zur Deutung der elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams. (Mit 19 Figuren im Text) 96

Bror Holmberg, Über Kationkatalyse. IV. Mitteilung 134

Hermann Fiesel, Experimentelle Untersuchung des Entflammungspunktes und der Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches. (Mit 6 Figuren im Text) 158

Hans L. J. Bäckström, Über die Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung. (Mit 7 Figuren im Text) 179

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Fünfter Teil 229

Bücherschau.

Jean Perrin, Die Atome. Zweite Auflage 256
Johannes Hoppe, Qualitative Analyse. Dritte Auflage 258
Karl Braun, Die Fette und Öle 263
J. Koppel, Die Metalle und ihre Verbindungen. I—III 264
Erwin Ott, Neuere Untersuchungen über Laktone (1907—1915) 264
Hugo Bauer, Chemie der Kohlenstoffverbindungen I und II 264
Hans Th. Bucherer, Die Teerfarbstoffe 265
Wilhelm Blitz, Ausführung qualitativer Analysen. Zweite und dritte Auflage 266
Ch. Richet, Die Anaphylaxie 266
Hermann Weyl, Raum, Zeit, Materie. 3. Auflage 266

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. in Leipzig

Themen der physikalischen Chemie. Von Dr. E. Baur, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig. Mit 52 Abbildungen. Geheftet M. 6.75; gebunden M. 9.10

Ausführung qualitativer Analysen. Von Wilhelm Blitz, Professor an der Bergakademie Clausthal (Harz). Mit 1 Tafel und 13 Figuren im Text. 2. und 3. Auflage. Geheftet M. 18.—; gebunden M. 23.—

Feste Lösungen und Isomorphismus. Von Dr. Giuseppe Bruni, Professor an der Universität Padua. VI und 130 Seiten mit einer Tafel. Geheftet M. 9.10; gebunden M. 13.80

Theorie und Praxis der Maßanalyse. Von Alexander Classen, Direktor des anorganischen und elektrochemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule zu Aachen. 722 Seiten mit 46 Abbildungen. Geheftet M. 30.—; gebunden M. 44.—

Piezochemie kondensierter Systeme. Von Dr. Ernst Cohen, Professor an der Reichsuniversität zu Utrecht, und Dr. W. Schut, Abteilungsvorsteher am Reichsseruminstitut zu Rotterdam. IX und 449 Seiten mit 183 Tabellen und 52 Figuren im Text. Geheftet M. 54.60; gebunden M. 61.—

Die Radioaktivität. Von Mme. P. Curie, Professor an der Faculté des Sciences zu Paris. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. B. Finkelstein, mit einem für die deutsche Ausgabe verfaßten Nachtrag von Mme. P. Curie. 2 Bände. Mit 1 Porträt, 7 Tafeln und ca. 200 Figuren im Text. XV und 410 bzw. VI und 383 Seiten. Geheftet M. 52.—; gebunden M. 70.—

Die Entdeckung des Radiums. Von Mme. P. Curie, Professor zu Paris. (Nobelpreis-Rede.) Mit 5 Abbildungen. Geheftet M. 2.60

Die neue Welt der flüssigen Kristalle und deren Bedeutung für Physik, Chemie, Technik und Biologie. Von Dr. O. Lehmann, Professor an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe. V und 288 Seiten mit 246 Abbildungen. Geheftet M. 28.—; gebunden M. 32.—

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Herausgegeben von Professor Dr. R. Luther und Professor Dr. K. Drucker. 3. Auflage. Mit 351 Figuren im Text. Gebunden M. 45.—

Photochemische Versuchstechnik. Von Dr. phil. et mag. chem. Johannes Plotnikow, Privatdozent der Chemie an der Universität zu Moskau. 371 Seiten mit 189 Figuren, 80 Tabellen und 3 Tafeln. Geheftet M. 23.40; gebunden M. 28.80

Ausführliche Verlagsverzeichnisse sendet umsonst
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Inhalt des siebenundneunzigsten Bandes.

Heft 1 bis 3.

Ausgegeben am 2. Februar 1921.

Seite

J. Lifschitz und *Ernst Rosenbohm*, Studien über Chromophorfunktion. VII. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe II. (Mit 9 Figuren im Text) 1

J. Lifschitz, Studien über Chromophorfunktion. VIII. Über die Chromophore »konjugierter« Verbindungen 15

Robert Grießbach, Beitrag zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte. (Mit 6 Kurventafeln) 22

Gertrud Aronheim, Zur Deutung der elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams. (Mit 19 Figuren im Text)[1] 95

Bror Holmberg, Über Kationkatalyse. IV. Mitteilung 134

Hermann Fiesel, Experimentelle Untersuchung des Entflammungspunktes und der Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches. (Mit 6 Figuren im Text) 158

Hans L. J. Bäckström, Über die Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung. (Mit 7 Figuren im Text) 179

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Fünfter Teil 229

Bücherschau.

Jean Perrin, Die Atome. Zweite Auflage 253

Johannes Hoppe, Qualitative Analyse. Dritte Auflage 253

Karl Braun, Die Fette und Öle 253

J. Koppel, Die Metalle und ihre Verbindungen. I—III 254

Erwin Ott, Neuere Untersuchungen über Laktone (1907—1915) 254

Hugo Bauer, Chemie der Kohlenstoffverbindungen I und II 254

Hans Th. Bucherer, Die Teerfarbstoffe 255

Wilhelm Biltz, Ausführung qualitativer Analysen. Zweite und dritte Auflage 255

Ch. Richet, Die Anaphylaxie 255

Hermann Weyl, Raum, Zeit, Materie. 3. Auflage 256

Heft 4 bis 6.

Ausgegeben am 24. März 1921.

D. Reichinstein, Theorie der chemischen Affinität vom Standpunkte der polaren Aufspaltung und des Massenwirkungsgesetzes. (Mit 2 Figuren im Text) . . 257

Jakob Meisenheimer, Über den Zusammenhang zwischen der Farbe chemischer Verbindungen und dem Molekülbau 304

[1] Die Arbeit wurde von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen als Dissertation angenommen.

387660

Seite

W. Jaeger und *H. v. Steinwehr*, Über die angebliche Unbrauchbarkeit des Westonschen Normalelementes. Erwiderung auf eine Mitteilung der Herren Cohen und Moesveld. (Mit 1 Figur im Text) 319

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Sechster Teil 330

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Siebenter Teil 337

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Achter Teil 343

L. Baumeister und *R. Glocker*, Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Röntgenstrahlen auf Jodoform-Chloroformlösungen. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 368

W. Herz, Zur Kenntnis der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten. 376

W. Herz und *Julius Meyer*, Die Anwendbarkeit der Mendelejeffschen Regel auf Benzol und halogenierte Benzole 381

Alfred Schulze, Über das Gleichgewicht in kondensierten Systemen. (Mit 22 Figuren im Text) 388

Alfred Schulze, Dampfspannung und Molekularvolumen bei Benzol-Toluol-Mischungen. (Mit 6 Figuren im Text) 417

J. Lifschitz und *Ch. L. Joffé*, Über photochemische Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe und Photo-Konzentrationsketten 426

K. K. Järvinen, Die Zustandsgleichung für Flüssigkeiten. (Mit 2 Figuren im Text). 445

M. Polanyi, Über den Strom, der durch Druckbelastung einer Lötstelle entsteht. (Mit 1 Figur im Text) 459

Robert Fricke, Einige Ergänzungen und eine Berichtigung zur Abhandlung: „Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Attraktion kolloidaler Teilchen. (Eine Möglichkeit zur Erklärung der Gravitation)." 464

F. Henning, Über die Verbrennungswärmen von Benzoesäure, Naphtalin und Rohrzucker. (Eine kritische Betrachtung) 467

K. Fajans und *K. von Beckerath*, Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern. Adsorption von Bleiisotopen an kolloidalen Silberhalogeniden. (Mit 5 Figuren im Text) 478

Bücherschau.

A. Forster, Vom Kienspan bis zur Quecksilber-Dampflampe und dem Tesla-Licht 503
Max Planck, Das Wesen des Lichts 503
H. Winter, Physik und Chemie 503
Karl Strecker, Jahrbuch der Elektrotechnik 504
Martin Henglein, Lötrohrprobierkunde 504
Max Moeller, Das Ozon 504
Fritz Reiche, Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung 504
Ludwig Moser, Die Reindarstellung von Gasen 505
Handbuch der anorganischen Chemie (Abegg-Auerbach). 4. Bd., 1. Abt., 2. Hälfte. 505
Sven Odén, Die Huminsäuren 507
Arnold Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Aufl. 508
Ed. Donath und A. Lissner, Kohle und Erdöl 508

Studien über Chromophorfunktion. VII.

Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe II.

Von

J. Lifschitz und Ernst Rosenbohm.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 20.)

In einer früheren Mitteilung[1]) haben wir, an der Hand neuen experimentellen Materials, einige Grundsätze für die spektroskopische Untersuchung anorganischer Komplexe entwickelt. Es zeigte sich, dass die Spektra symmetrisch gebauter Verbindungen höherer Ordnung unverkennbar von gewissen Gesetzmässigkeiten beherrscht werden. Man kann deshalb — besonders wenn nicht nur die Lichtabsorption, sondern das gesamte optische Verhalten dieser Stoffe betrachtet wird — schon jetzt Anhaltepunkte für die Theorie dieser Spektra ableiten und mit der Möglichkeit einer vollständigen Analyse derselben rechnen.

Seither hat Y. Shibata[2]) in einer neuen Mitteilung die Durchlässigkeitskurven einer grösseren Anzahl von Schwermetallsalzen beschrieben. Für die Zwecke vorliegender Studien — allgemeine Orientierung über die Natur der Lichtabsorption anorganischer Molekülverbindungen und Vorbereitung einer Analyse ihrer Spektren — erscheint eine Diskussion dieser Untersuchung vorerst unnötig. Sie bieten indes ein wertvolles Material, das nicht übersehen werden darf.

Unsere bisherigen Studien beschränkten sich auf Komplexe mit

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 198 (1920).

[2]) Journ. of the Coll. of Sciences, Imp. Univ. Tokyo **41**, Art. 6 (march 1920).

dreiwertigen *Cr*, *Mn*, *Co*, *Fe*, *Ni* und *Sb* als Zentralatomen. Es schien zunächst wünschenswert den Kreis der bisher betrachteten Metalle zu erweitern. Die Untersuchung einiger Komplexe des dreiwertigen Platins, Iridiums und Rhodiums, deren Spektra auf Fig. 1 gegeben werden, lehrte indessen, dass zwar auch hier ganz ähnliche Ver-

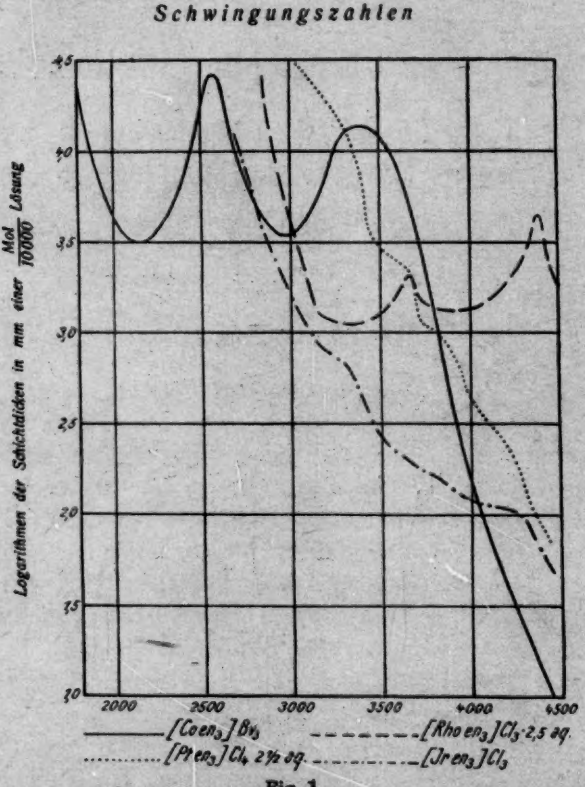


Fig. 1.

hältnisse vorherrschen wie bei den Verbindungen unedler Metalle, aber wesentlich neue Gesichtspunkte nicht zu gewinnen sind.

Allgemein scheinen die Komplexverbindungen dreiwertiger Platinmetalle weniger charakteristische Spektra zu liefern als diejenigen des Chroms, Kobalts usw. Von den untersuchten Triäthylendiaminkomplexen weist z. B. einzig die Rhodiumverbindung charakteristische Banden auf, die beim Platin- und Iridiumsalz nur durch entsprechend gelegene Diskontinuitäten (Stufen) angedeutet sind. Die im ganzen

ausgesprochene spektroskopische Analogie z. B. mit $(Co\ en_3)X_3$ bedarf kaum eines Hinweises.

Ganz ähnlich wie die Hexammin- und Trioxalokomplexe des Kobalts verhalten sich ferner auch die entsprechenden Komplexe des Rhodiums. Der Hexacidokomplex absorbiert bei längeren Wellen und — im Ultraviolett — stärker (Fig. 2). Die Unterschiede der Farbtiefe von Hexacido- und Hexamminsalzen sind, wie man auch an den Triäthylendiamin- und Hexachloroplatinsalzen erkennt, bei den Platin-

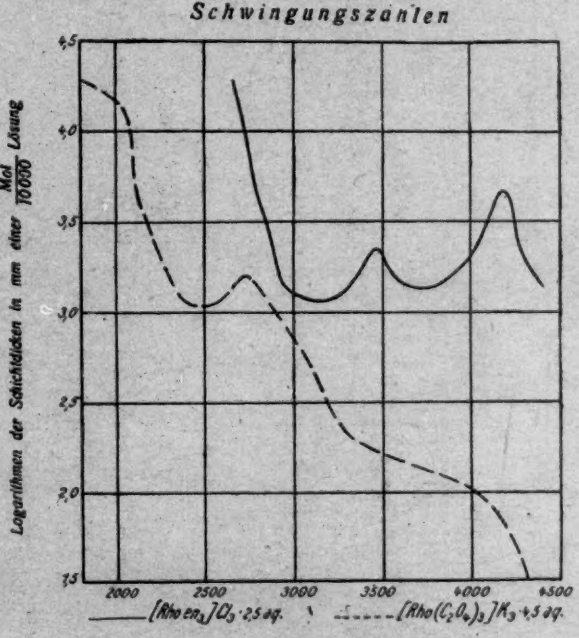


Fig. 2.

metallen im allgemeinen grösser als bei unedlen. Dies lehrt übrigens schon die Farbe zahlreicher fester hierhergehöriger Stoffe.

Die Spektra aller bisher untersuchten Komplexe dreiwertiger Metalle bestehen aus ähnlich breiten, flachen und verwaschenen Banden wie diejenigen gefärbter organischer Verbindungen. Man muss annehmen, dass die Banden beider[1]) aus zusammengeflossenen Serien einzelner scharfer resultieren. Sollen Gesetzmässigkeiten in der Verteilung der Absorptionsfrequenzen derartiger Spektra aufgesucht werden,

[1]) Vgl. J. Lifschitz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**, 101 (1916).

so muss eine Zerlegung oder Auflösung dieser „Serienbanden" angestrebt werden. Eine Aufspaltung der breiten Banden gelöster und flüssiger Stoffe ist bekanntlich vielfach beim Übergang zum Gaszustande

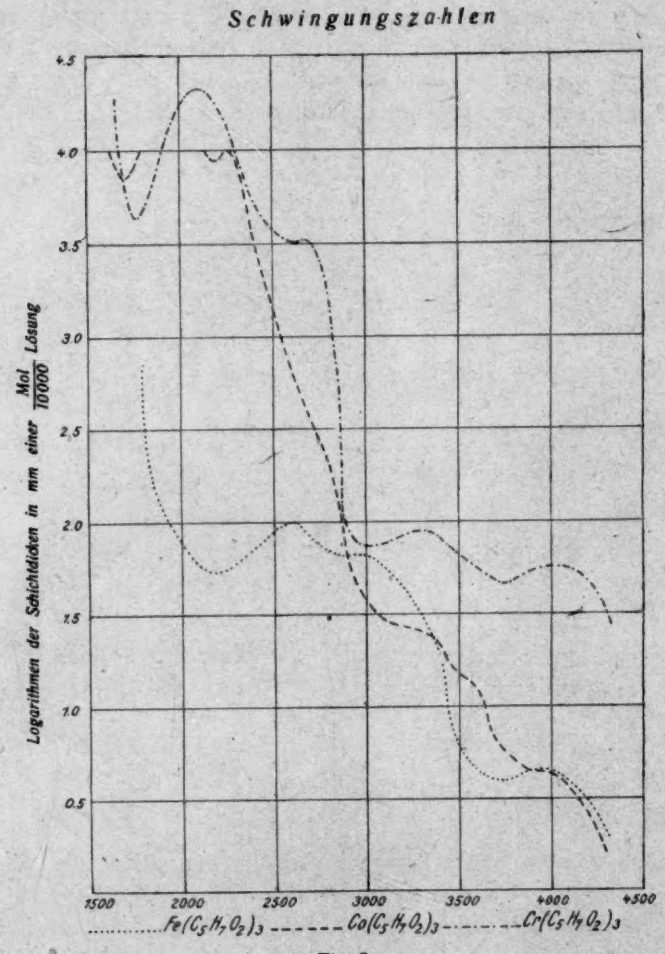


Fig. 3.

beobachtet worden. Wir haben deshalb auch die Dämpfe einiger anorganischer Komplexe qualitativ auf ihre Absorption untersucht.

Ein geeignetes Material hierfür schienen die Triacetylacetonate des dreiwertigen *Co*, *Cr* und *Fe* zu bieten, die bekanntlich unzersetzt flüchtig sind. Die Lösungsspektra dieser Stoffe gibt Fig. 3, sie sind,

wie zu erwarten, weitgehend denen der Trioxaloverbindungen analog. Ein viertes Band, zwischen 3000 und 3500 Schw. E., ist hinzugetreten, das allen Acetylacetonaten[1]) auch denen „farbloser" (z. B. Alkali)-Metalle eigentümlich ist[2]). Die Unterschiede zwischen Chrom-, Kobalt- und Eisenverbindung sind merklich dieselben wie bei den Trioxalosalzen.

Mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln gelang es indes nicht, eine Auflösung der Acetylacetonatbanden im Gaszustande zu

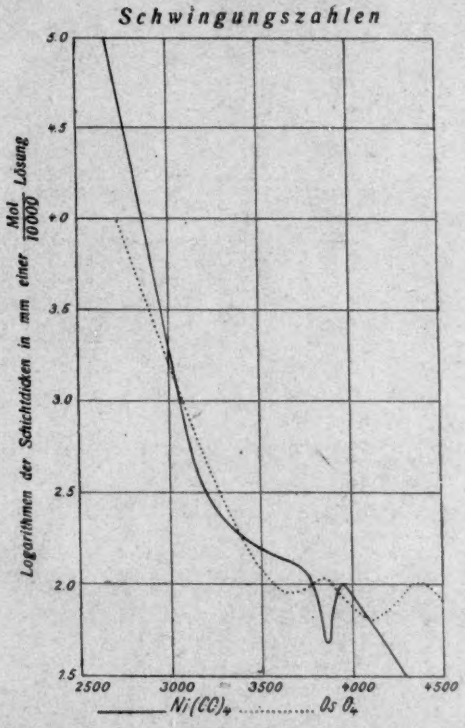


Fig. 4.

erzielen. Ebensowenig war uns dies beim Eisenchloriddampf möglich. Dies überraschte besonders deswegen, weil wir unter genau gleichen Bedingungen eine Aufspaltung des ultravioletten Bandes des Osmiumtetroxyds glatt erreichen konnten. Statt der beiden flachen Banden, die das Lösungsspektrum dieses Stoffes (Fig. 4) zeigt, beobachteten

[1]) Vgl. Baly und Desch, Soc. 85, 1029 (1904) und andere Angaben.
[2]) Vgl. J. Lifschitz, Die Änderungen der Lichtabsorption, (Stuttgart 1914).

wir beim Dampfe nachfolgend tabellierte Reihe recht scharfer Einzelbanden:

Tabelle 1.

Spektrum des OsO_4-Dampfes. Lichtquelle. *Ni-Fe* Bogen. Hilger-Spektrograph[1]).

a) Schichtdicke 3 cm Bandenkanten in Å.-E. $\lambda - \lambda$	b) Schichtdicke 15 cm Bandenkanten in Å.-E. $\lambda - \lambda$
3110·4 — 3101·1[2])	3111·9 — 3106·0
3040·6 — 3020·8	3041·9 — 3020·8
2973·4 — 2937·0	2967·0 — 2941·5
2894·6 — 2883·9	2912·3 — 2851·9
2813·4 — 2807·3	2838·2 — 2754·5
2706·1 — 2699·2	2719·1 — 2684·1
2656·2 — 2647·7	2661·4 — 2631·1
—	2582·4 — 2568·0
2533·9 — 2522·9	—
—	(2477)?
2424·2 — 2413·4	2430·0 — 2413·4
2368·7 — 2364·9	2370·0 — 2362·1
—	2331·4 — 2313·2

Eine Aufnahme mit kontinuierlichem Lichte (Aluminiumfunken unter Wasser) ergab, wegen zu geringer Intensität der Lichtquelle, nur die drei ersten Banden scharf, die nach Rot abschattiert sind. Mit dem benutzten *Ni—Fe*-Bogen liessen sich alle angegebenen Banden wohl feststellen, nicht aber die Bandenköpfe so genau ausmessen als wir ursprünglich beabsichtigten. Jedenfalls zeigt gasförmiges Osmiumtetroxyd zwischen 3120 und 2300 Å.-E. etwa 12 Banden, die im Lösungsspektrum zusammengeflossen und nicht einzeln erkennbar sind.

Dagegen gelang es nicht, eine ähnliche Auflösung beim Bande des so leicht flüchtigen Nickelkarbonyls, das allerdings schon recht scharf ist, zu verwirklichen (Lösungsspektrum Fig. 4).

Ganz ähnliche Erfahrungen konnten wir in der Folge an organischen Stoffen machen. So gelang es nicht, die Banden des Phorons[3]) und Naphtochinons[4]) aufzulösen, wohl aber zerlegte sich das bekannte

[1]) Die Konzentrationen des OsO_4-Dampfes bei den Versuchsreihen *a* und *b* wurden nicht besonders bestimmt, sie sind jedenfalls nicht exakt gleich in beiden Fällen.

[2]) Die angegebenen Zahlen sind die letzten eben noch erkennbaren Eisenlinien.

[3]) J. Lifschitz und H. Lourié, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**, 269 (1917).

[4]) E. C. C. Baly und Mitarb., Journ. Lond. Chem. Soc. **89**. 502 (1906).

Farbband des *p*-Benzochinons beim Chinondampf in die aus Tabelle 2 ersichtlichen Einzelbanden:

Tabelle 2.

Chinondampf, Schichtdicke etwa 6 cm, Temp. 115—141°, Lichtquelle: Nernststift. Hilger-Spektrograph.

Belichtungszeiten: 1/2, 1, 2, 4, 5, 6, 8 Minuten, Vergleichsspektrum *Ni-Fe*-Bogen. Die Bandenköpfe sind nach Violett abschattiert.

Nr.	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Fehlergrenze in Å.-E.	Bemerkungen	Berechnet
1	4769	2096·9	±1	stark	(2096·9)
2	4539	2203·1	±0·5	stark	2203·1
3	4451	2246·7	±0·5	mittelstark	2246·3
4	4382	2282·1	?	sehr schwach	2281·7
5	4320	2314·8	±0·5	stark	2314·5
6	4243	2356·8	±0·5	mittelstark	2356·4
7	4176	2394·6	?	sehr schwach	2394·4
8	4107	2434·9	±1	schwach	2434·8
9	·4030	2481·4	?	nur angedeutet	2480·8

Wir möchten hieraus natürlich nicht schliessen, dass bei gewissen Stoffen — oder sogar nur bei den von uns untersuchten — überhaupt keine Aufspaltung der Banden im Gaszustande möglich wäre. Aber zweifellos ist die Tendenz hierzu eine recht weitgehend verschieden starke, und es wäre von Bedeutung, den physikalischen und chemischen Vorbedingungen einer Aufspaltung der Absorptionsbanden nachzugehen. Vielleicht wird in denjenigen Fällen, bei denen die Untersuchung des Gases keine klareren Einblicke liefert, das Studium der Spektra von Kristallen heranzuziehen sein[1]).

Bei den mitgeteilten Dampfspektren lassen sich, wie nur beiläufig bemerkt werde, ähnliche Gesetzmässigkeiten erkennen, wie sie in neuerer Zeit immer öfter an „aufgelösten" Spektren von Gasen beobachtet wurden[2]). Danach lassen sich die Banden derselben in Serien der Form

$$\nu = \nu_0 + na + mb$$

ordnen, wo ν_0, a und b Konstanten, n und m ganze Zahlen sind — ein-

[1]) S. auch F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 224 (1918).

[2]) Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III; R. Witte, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**, 347 (1914); Chr. Strasser, ibid. **14**, 281 (1914); V. Henri u. M. Landau, C. r. **156 I**, 697 (1913); Etudes de Photochimie, (Paris 1920), Gauthier Villars; J. Lifschitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 1 (1920).

schliesslich Null. Im einfachsten Falle ($m = 0$) hat man Serien äquidistanter Banden. Nach V. Henri gilt ein solches Gesetz auch für die Banden zahlreicher Flüssigkeits- und Lösungsspektren.

Es ist für den Moment gleichgültig, ob ein derartiges Gesetz absolut exakt zutrifft, jedenfalls gilt es mit einer Annäherung, die es über den Verdacht einer Zufälligkeit oder Künstlichkeit hinaushebt. Man wird freilich selten Absorptionsbanden mit derselben Präzision messen können wie Emissionslinien.

Zur Prüfung dieses Gesetzes sind nun bisher wesentlich Messungen an Benzol, einfachen Derivaten desselben und wenigen weiteren Kohlenstoffverbindungen benutzt worden. Ein bedeutendes Material lässt sich vielleicht noch aus der Literatur herausschälen, da zahlreiche Autoren überhaupt nicht versucht haben, ihre Messungen in diesem Sinne auszuwerten. Es wird aber vorerst viel wichtiger sein zu zeigen, dass unser Gesetz bei den allerverschiedensten Körperklassen gilt, als nachzuweisen, dass es bei einigen wenigen höchst exakt zutrifft. Es scheint uns deshalb von Interesse darauf hinzuweisen, dass auch die Banden des Osmiumtetroxyddampfes, der chemisch den bisher untersuchten organischen Stoffen so fern als möglich steht, einem analogen Gesetze folgen. Die entsprechende Formel hier anzugeben scheint uns nur deshalb verfrüht, weil die Absorptionsmaxima noch nicht mit völlig befriedigender Exaktheit festgelegt werden konnten. Aber auch beim Chinon, dessen kompliziertes Chromophorsystem es ebenfalls von den bisher untersuchten Stoffen unterscheidet, gelingt eine derartige Serienzusammenfassung. Die Gesamtheit der gemessenen Banden lässt sich z. B. durch die zweikonstantige Formel:

$$\nu = 2096{\cdot}9 + n\,35{\cdot}4 + m\,1{\cdot}3$$

darstellen, wo n die Reihe der ganzen Zahlen von 3 bis 10 durchläuft, während m die ebenfalls ganzzahligen Werte 0, 6, 6, 4, 9, 11, 15, 23 annimmt. Die so errechneten Werte sind unter „Berechnet" der Tabelle 2 beigegeben[1]).

Die meisten anorganischen Verbindungen höherer Ordnung sind allerdings nicht zu vergasen. In Lösung zeigen aber immerhin einige

[1]) Eine andere Zusammenfassung, bei der nur aufsteigende m-Werte erscheinen, kann erhalten werden, wenn man die Banden 1, 2 und 5 als besondere Folge auffasst, wozu ihre Intensität veranlassen kann. Zur weiteren Prüfung unseres Gesetzes hoffen wir demnächst neues experimentelles Material beizubringen. Es sollen nicht nur die Chinone, sondern auch einige weitere Klassen farbiger organischer und anorganischer Stoffe studiert werden.

Reihen von Salzen und Komplexsalzen scharfe, unverkennbar regelmässig angeordnete Banden. Hierher gehören vor allen Dingen bekanntlich die Salze der seltenen Erden, über die der eine von uns (Rosenbohm) eingehende Untersuchungen begonnen hat, ferner die Permanganate usw., und man darf sich fragen, welche konstitutiven Momente für die Erzeugung derartiger Spektra massgebend sind.

Dass es sich beim Permanganate nicht um eine Eigentümlichkeit von Sauerstoffkomplexen handeln kann, erkennt man aus den Spektren der Chromate und Bichromate[1]). Höchstens könnte der peroxydische

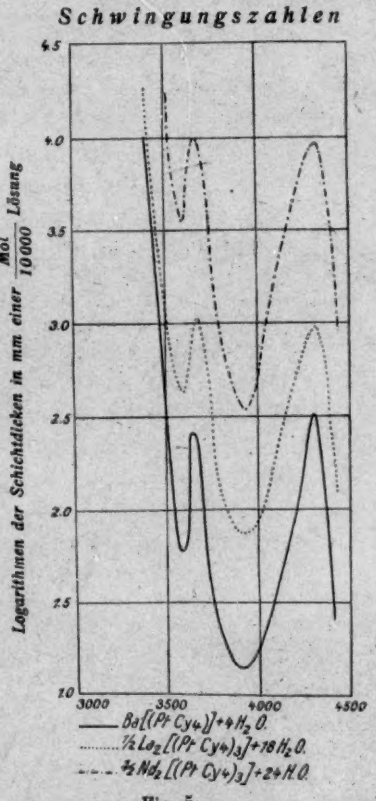


Fig. 5.

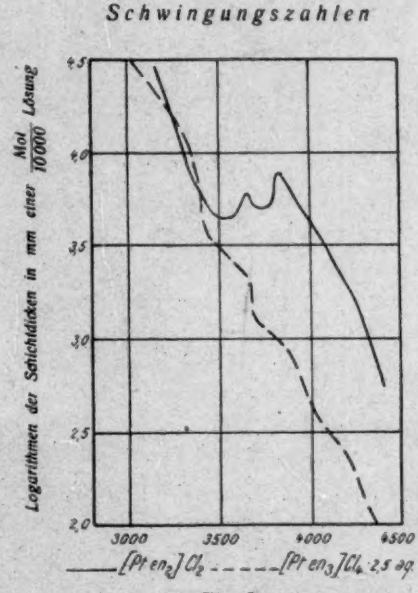


Fig. 6.

Charakter des Permanganat-Ions diese Eigentümlichkeit insofern bedingen, als derselbe einer anormalen Valenzbetätigung des Metalls ent-

[1]) Vgl. A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 362 (1910). Von einer Untersuchung des Permanganatspektrums und seiner Regelmässigkeiten haben wir abgesehen, da dasselbe von anderer Seite eingehenden Studien zurzeit unterzogen wird. Dagegen sind wir mit dem Studium analoger Stoffe, speziell der Perrutheniate Me_2RuO_4, beschäftigt.

spricht. Jedenfalls würde danach der Valenzzustand des Zentralatoms eine massgebliche Rolle für die Erzeugung scharfer Spektra fester und gelöster Komplexe spielen, was ja von vornherein durch die Erfahrungen auf organischem Gebiete wahrscheinlich gemacht wird. Dort erhält man in der Tat stets dann charakteristische Banden, wenn einzelne stark ungesättigte Atome im Molekül anwesend sind, z. B. sog. dreiwertige Kohlenstoffatome[2]).

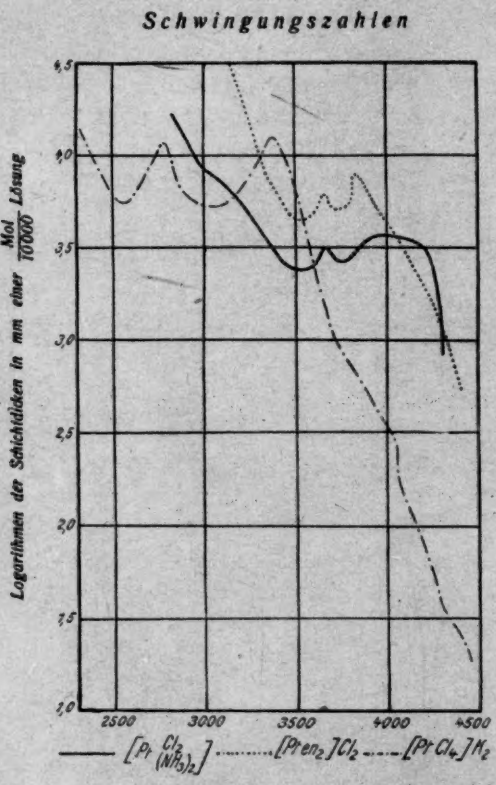


Fig. 7.

Wenn in der anorganischen Reihe wirklich analoge Verhältnisse herrschend waren, so konnte man aber weiter erwarten, dass koordinativ gesättigte Komplexe mit ungesättigten Zentralatomen ähnlich schärfere und charakteristischere Banden zeigen würden, als die entsprechenden mit gesättigtem Zentralatom. Ebenso wie der (unbeständigere) dreiwertige Kohlenstoff sollte das (im Komplex) unbeständigere zweiwertige Platin oder Kobalt schmälere, charakteristischere Banden erzeugen, als die entsprechenden gesättigteren, höhere Valenz betätigenden, dreiwertigen Atome.

Dies ist in der Tat in überraschendem Umfange festzustellen. So zeigen etwa die Spektra der Platincyanüre (Fig. 5) bei weitem schmälere

[2]) Vgl. J. Lifschitz und H. Lourié loc. cit. Bei den Derivaten des Diphenylstickstoffes werden diese Banden verdeckt durch die weit ins langwellige Ultraviolett übergreifende, enorm starke Absorption der Tetraarylhydrazine. Die von dem einen von uns (Li.) untersuchten Spektra des Dianisylstickstoffs, bzw. Tetraanisylhydrazins werden an anderer Stelle mitgeteilt werden. Schon hier möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Wieland für die gütige Überlassung von Proben dieses Stoffes bestens danken (Li).

und schärfere Banden als die bisher untersuchten Hexacidokomplexe des dreiwertigen Platins. Noch zwingender ist in dieser Richtung das Beispiel der Ammin- und Chlorokomplexe der Plato- und Platinistufe (Fig. 6). $(Pten_2)Cl_2$ zeigt zwei scharfe schmale Banden, $(Pten_2)Cl_3$ nur einige flache Stufen. Auch die Platosammin- und Platosemidiammin-salze (cis bzw. trans)

$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}\right],$$

die übrigens sehr weitgehend analog absorbieren, besitzen schmale scharfe Banden (Fig. 7). Dasselbe gilt endlich bei Platini- und Platochlorwasserstoffsäuren bzw. ihren Salzen nach Fig. 8.

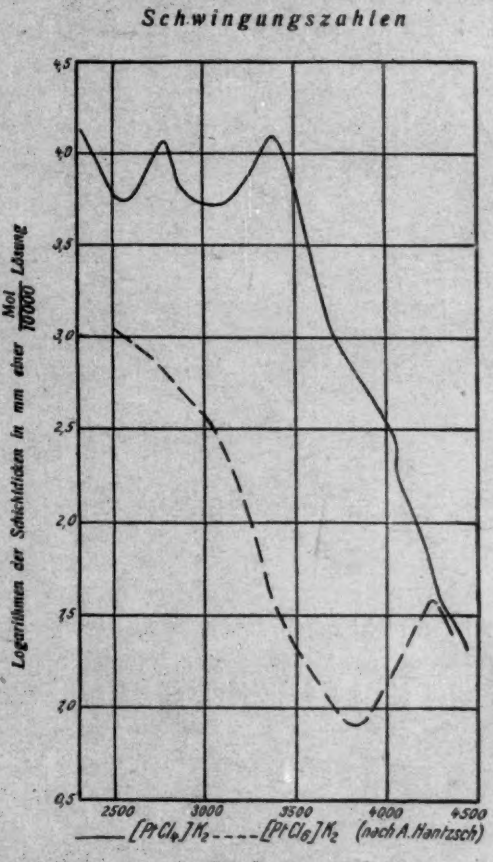


Fig. 8.

Dass es sich dabei nicht um eine spezielle Eigenschaft des Platins handelt, lehrt aber das Spektrum der Kobaltkomplexe. Während alle die so zahlreichen untersuchten Komplexe des dreiwertigen Kobalts nur breite, verwaschene Banden in relativ geringer Zahl (2—3) sitzen, liefert die blaue Lösung von Kobaltchlorür in Methylalkohol — die den Komplex $Co(CoCl_4)$ enthalten muss[1]) — zwischen

$$1460 \text{ und } 2000\,\frac{1}{\lambda}\cdot 10^7$$

nicht weniger als 6 meist sehr schmale Banden, zwei weitere ähnliche im Ultraviolett und eine ganze Serie solcher, wie Jones und seine Mitarbeiter fanden, im kurzwelligen Infrarot[2]).

[1]) Vgl. Donnan, Basset und Fox, Soc. **81**, 939 (1902); s. auch A. Hantzsch und Y. Shibata, Zeitschr. f. anorg. Chemie.

[2]) Jones und Guy, Am. **50**, 257 (1913) und spätere Mitteilungen; s. auch die Publikationen des Carnegie-Institut.

Die ultravioletten Banden des $CoSO_4$ in Wasser liegen nach unseren Messungen bei etwa 3500 und 3700 $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$. Zwischen 2500 und 2900 Schw. E. besitzt wässerige $CoSO_4$-Lösung eine enorme Durchlässigkeit. Eine Lösung mit 55·48 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ccm lässt selbst in 100 mm Schichtdicke noch den genannten Spektralbereich, und nur diesen passieren. Die Lösung kann also als Ultraviolettfilter empfohlen werden.

Für methylalkoholisches $CoCl_2$ geben Jones und Anderson Ultraviolettbanden bei 3100 und 3600 Schw. E. an. Da indes die

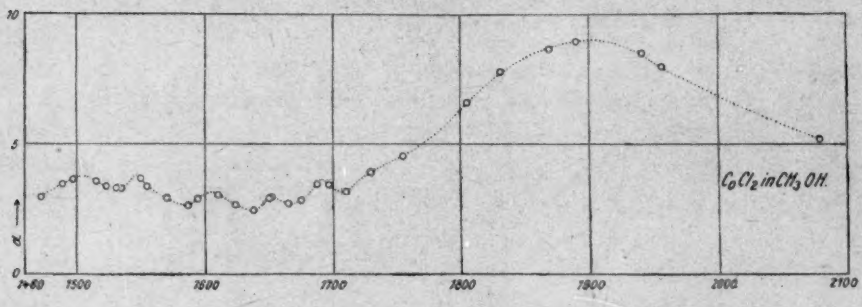


Fig. 9.

Banden nicht sehr intensiv sind, ist eine genaue Angabe nur auf Grund quantitativer Messungen möglich. Fig. 9 und Tabelle 3 geben die mittels eines König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers

Tabelle 3.

λ	α	λ	α	λ	α
6791	2·95	6278	2·87	5852	3·17
6708	3·46	6242	3·32	5780	3·90
6678	3·62	6207	3·08	5700	4·51
6599	3·58	6160	2·68	5536	6·58
6565	3·37	6104	2·47	5461	7·77
6530	3·30	6063	2·91	5351	8·63
6518	3·30	6053	3·00	5293	8·91
6451	3·63	6010	2·71	5153	8·50
6438	3·43	5975	2·83	5106	7·96
6362	2·92	5925	3·46	4811	5·23
6299	2·63	5893	3·46	4602	3·00

unter Verwendung von monochromatischem Lichte für das sichtbare Spektrum gefundenen Zahlen an reinem $CoCl_2$ in Methylalkohol.

a definiert durch $J = J_0 10^{-acd}$ (c = molare Konz., d = Schichtdicke in cm).

Die Maxima liegen bei:

1. 6640, 2. 6460, 3. 6230, 4. 6050, 5. 5910, 6. 5250.

Die Banden, einschliesslich der ultravioletten, lassen sich auch hier in eine Serie vom Typus

$$\nu = + na + mb$$

ordnen, wo m und n ganze Zahlen sind. Für die Banden 1, 3, 4 und 6 hat man z. B. $\nu = 1506 + n\,50$, woraus sich ergibt $\nu = 1506$, 1606, 1656 und 1906 ($n = 1$, 3, 4 und 6).

Die Auflösung ist indes sicherlich recht unvollständig, namentlich das breite Band bei 5250 A. E. dürfte in seinem aufsteigenden Aste noch weitere enthalten, die sich nicht genügend herausheben. Die Banden 2 und 5 liessen sich durch passende Wahl von b an diese Serie angliedern, aber man muss berücksichtigen, dass sich im vorliegenden Spektrum Banden des anionischen und des kationischen Komplexes überlagern, wodurch natürlich einfachere Gesetzmässigkeiten verschleiert werden mögen.

Es ergibt sich also, abgesehen von der interessanten Analogie zwischen anorganischen und organischen Stoffen in optischer Hinsicht, dass auch bei Lösungen anorganischer Komplexe definierte Spektra auftreten können, die einen gesetzmässigen Bau zeigen. Massgebend für deren Auftreten ist in erster Linie der Grad der Hauptvalenzbetätigung des Zentralatomes.

Experimentelles.

Die untersuchten Stoffe wurden zum Teil eigens hergestellt, zum Teil der Sammlung des Institutes entnommen und durch Umkristallisieren gereinigt. Herrn Prof. Dr. P. Karrer sowie den Herren Dr. G. Jantsch und A. Smirnoff möchten wir für die freundliche Überlassung wertvoller Präparate auch an dieser Stelle bestens danken.

Zur Aufnahme der Spektren benutzten wir einerseits den Zeiss-Spektrographen, andererseits einen grossen Hilger-Apparat, den uns Herr Prof. Dr. H. Zangger zur Verfügung stellte. Die Ausmessungen der Dampfspektra erfolgte mittels eines Zeissschen Messmikroskops.

Für die Aufnahmen im Sichtbaren verwendeten wir Agfa-Extra-Rapid-Platten, die mit Pinacyanol sensibilisiert wurden.

Als Lichtquellen dienten der früher beschriebene Eisenlichtbogen, Nernst-Einfadenlampen und ein Aluminiumfunken unter Wasser ähnlicher Art, wie ihn Herr V. Henri benutzte. Zur monochromatischen Beleuchtung des Spektralphotometers dienten Lichtbögen zwischen imprägnierten Kohleelektroden. In allen Fällen wurde die Lichtquelle durch geeignete Kondensoren auf den Spalt bzw. die Mattscheibe des Photometers abgebildet.

Die untersuchten Lösungen befanden sich in Balyrohren, die Dämpfe wurden zum Teil in evakuierten, durch Quarzplatten verschlossenen Glasröhren, die elektrisch geheizt werden konnten, zum Teil in ebenfalls evakuierten abgeschmolzenen Glaskölbchen im elektrisch geheizten Luftbad erzeugt.

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Studien über Chromophorfunktion. VIII.

Uber die Chromophore „konjugierter" Verbindungen.

Von

J. Lifschitz.

(Eingegangen am 17. 10. 20.)

Im Anschluss an eine spektroskopische Untersuchung der Phenole und ihrer Salze hat vor kurzem H. Ley[1]) auch die Konstitution der sogenannten „konjugierten" Salze aus 1—3 Diketonen und verwandten Verbindungen diskutiert. Da in dieser Arbeit eine Reihe von Betrachtungen, die ich früher[2]) veröffentlicht habe, einer nicht immer berechtigten Kritik unterzogen werden und überdies die Ausführungen des ausgezeichneten Forschers zu unserem Thema einige grundsätzliche Bemerkungen fordern, mag hier kurz auf dasselbe eingegangen werden.

Man wird Ley ohne weiteres beipflichten können, wenn er den bathochromen Effekt bei Phenolaten auf Verschiebungen des Benzolzustandes zurückführt und die Möglichkeit analoger bathochromer Effekte bei anderen Salzbildungen vorausnimmt. Man darf sich indessen nicht mit Ley darauf beschränken, die Analogien der Enolate zu den Phenolaten zu betonen, ohne die zahlreichen, optisch jedenfalls ebenso auffälligen Analogien der ersteren zu den übrigen Klassen konjugierter Salze (aus Dinitrokörpern, Nitro- und Oximidoketonen usw.) gleichzeitig in Betracht zu ziehen. Überdies bedarf der Begriff des

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 105 (1920).

[2]) Die Änderungen der Lichtabsorption (Stuttgart 1914). Siehe auch H. Ley, Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 1808 (1919). J. Lifschitz, Ztschr. f. physik. Chemie **87**, 562 (1914). Helv. **2**, 133 (1919). Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 177 (1919).

„bathochromen" Effektes selbst vorsichtiger Behandlung, wenn er nicht zu Irrtümern führen soll.

Es hat nämlich im allgemeinen überhaupt keinen Sinn von einem bathochromen Effekt in bezug auf ein ganzes Spektrum schlechthin zu sprechen. Innerhalb weiterer Spektralbereiche ist dies wahrscheinlich zulässig, wenn das Molekül nur einen einzigen daselbst wirksamen Chromophor enthält, bei Chromophorsystemen aber kaum jemals, wie ich schon vor kurzem angedeutet habe[1]).

Diese Überzeugung drängte sich mir besonders gelegentlich einer bereits 1915 begonnenen und seither mit mehreren Mitarbeitern[2]) fortgeführten Untersuchung über den Chinonchromophor auf, die in nicht allzuferner Zeit abgeschlossen sein dürfte. Demgemäss berichtige ich auch gern den von mir 1914 aufgestellten Satz, dass direkte Substitution von Auxochromen an Chromophore stets eine Schwächung der Absorption veranlasse. Dies trifft vielleicht nur in dem geschilderten Falle des Einzelchromophors zu, sicherlich aber nicht allgemein. Die Substitution irgendeiner, speziell einer auxochromen Gruppe an ein Chromophorsystem wird im allgemeinen auf die verschiedenen Banden des Spektrums in verschiedener Weise wirken. Je nach dem speziellen Bande, das zufällig in den gerade untersuchten Spektralteil fällt, kann man daher bathochrome und hypsochrome Effekte einer bestimmten Substitution feststellen, wie dies z. B. bei substituierten Chinonen aufs deutlichste hervortritt[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 1 (1920).

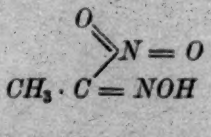
[2]) H. Lourié, Jer. Zimmermann, G. A. ten Boekkel, unveröffentlicht.

[3]) Übrigens ist gerade bei den Chinonen, wie schon aus den Messungen Balys und seiner Mitarbeiter hervorgeht, der gelegentlich hypsochrome Einfluss von Alkylen auf das Farbband sehr schön zu erkennen, und keineswegs „bis jetzt nicht beobachtet", weitere Beispiele dieser Art werden sich in der Literatur finden lassen. Damit soll natürlich der Wert der schönen Arbeiten von Ley über Stilbene und Styrole keineswegs herabgesetzt werden. Wenn aber Ley die optischen Effekte bei der Methylsubstitution an Styrol $C_6H_5CH=CH_2$ durch die Rückwirkung auf den Äthylenchromophor erklären will, so kann dem schwerlich beigetreten werden. Denn es ist weder erwiesen noch irgend wahrscheinlich, dass das von Ley studierte Styrolband der Äthylengruppe zugehört. Es dürfte vielmehr dem gestörten Benzolkern zugehören. Über die Eigenschaften des „Äthylenchromophors" dürfte aus dem Studium der langwelligen Styrol- und Stilbenbanden überhaupt nichts zu erfahren sein (vgl. meine Darlegungen Ztschr. f. physik. Chemie loc. cit.). Natürlich ändert die Substitution der Alkylgruppe, die — wenn auch sehr schwachen — auxochromen Charakter besitzt, die Sättigung der Äthylengruppe. Aber nicht der direkte Effekt dieser Sättigungsänderung auf die Frequenzen der $-CH=CH-$Gruppe, sondern deren Rückwirkung auf den Benzolkern wird von Ley gemessen. Man

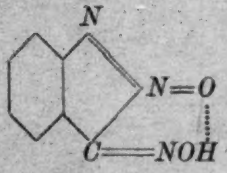
Demgemäss ist auch spezieller im Gefolge der Salzbildung keineswegs immer ein bathochromer Effekt beobachtet worden, es ist mitunter überhaupt keiner, mitunter gar ein hypsochromer bei der Salzbildung organischer Säuren gefunden worden. Vor allen Dingen gibt es typische Enole aus 1—3 Diketonen, bei denen keinerlei bathochromer Effekt der Salzbildung auftritt, wie das Beispiel der Barbitursäure lehrt. Hier steigt nur die Intensität der Enolbande, ohne dass sich die Lage des Maximums merklich änderte.

Ein bathochromer Effekt der Salzbildung ist danach jedenfalls — er mag bei Phenolen, Enolen und allen möglichen anderen Säuren auftreten — doch durchaus keine notwendige Erscheinung; er reicht auch meines Erachtens nicht aus um im Speziellen die optischen Eigenschaften konjugierter Salze zu erklären.

Wenn man z. B. die rote Farbe der Äthylnitrolate auf einen bathochromen Effekt der Salzbildung zurückführen könnte, so versagt eine analoge Erklärung völlig etwa bei den Nitrosooxyindazolen, die bekanntlich auch im freien Zustande rot sind. Die Analogie beider Säuren springt aber in die Augen wenn man die Formeln derselben vergleicht:



farblos, liefert rote Salze

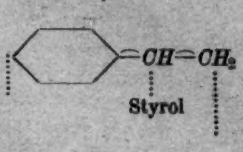


rot, liefert rote Salze.

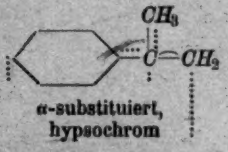
Nicht der allfällige, meist geringe Effekt der Salzbildung allein, sondern die optische Anomalie der freien Säuren selbst fordert hier, wie so oft eine Erklärung. Die Tatsache, dass Säure und Salz bei manchen aci-Nitrokörpern durch eine wesentliche, bei anderen (den konjugierten aci-Nitrokörpern) aber durch keinerlei prinzipielle Verschiedenheiten im Charakter des Spektrums ausgezeichnet sind, ver-

---

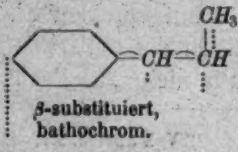
könnte die dabei beobachteten Effekte roh etwa durch die Schemata erklären:



Styrol



α-substituiert, hypsochrom



β-substituiert, bathochrom.

Die „auxochrome" CH_3-Gruppe vermindert oder begünstigt also die Störung des Benzolkerns.

langt eine besondere Deutung. Und dasselbe gilt bei den von mir neuerlich untersuchten Oximketonen, Imidoviolursäuren usw.[1]).

Der optische Effekt der Salzbildung an sich ist ein wechselnder, wenn die optischen Eigenschaften der Enolate, Salze aus Polynitrokörpern, Oximketonen usw. allein durch ihn erklärt werden sollen, so bleibt die optische Analogie der verschiedensten konjugierten Salze völlig unverständlich.

Gerade mit Rücksicht auf diese Analogie wurden zuerst von A. Hantzsch Nebenvalenzformeln aufgestellt, die auch der Verfasser als durchaus befriedigende Bilder vertreten hat. Wenn alle konjugierten Salze einen Nebenvalenzring enthalten, dann konnte derselbe als der gemeinsame Chromophor angesehen werden, der die gemeinsamen spektroskopischen Eigenschaften bedingte. Unbeschadet dessen konnte und musste die Salzbildung ja gelegentlich noch z. B. von bathochromen Effekten — analog demjenigen bei Phenolen — begleitet sein.

Ich will hier nicht nochmals alle Gründe für und wider eine solche Auffassung diskutieren. Ley erhebt in seiner neuen Arbeit wesentlich zwei Einwände. Einmal weist er darauf hin, dass Enolate existieren, bei denen ein Nebenvalenzring nicht angenommen werden kann, z. B. das Salz[2]):

$$C_6H_5—C(ONa)=CH—CH=CH—C_6H_5.$$

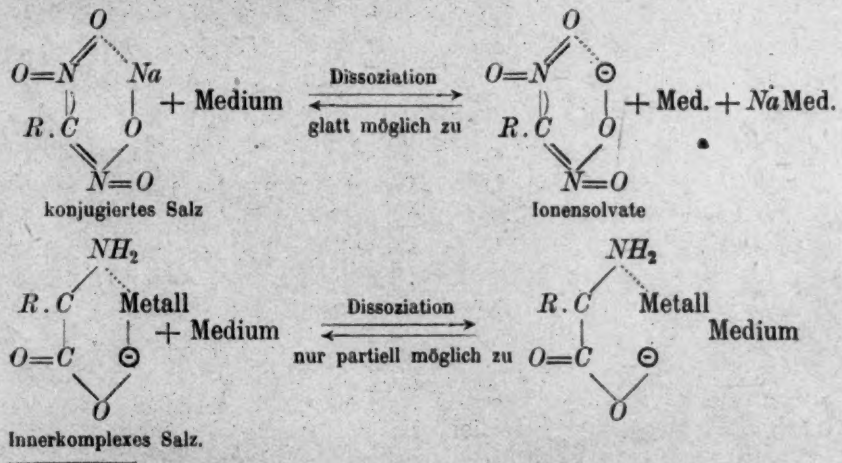
Sicherlich lassen sich noch mehr derartige Beispiele angeben, wie auch mir stets klar gewesen ist. Es ist aber bisher noch niemals gezeigt worden, auch von Ley nicht, dass derartige Salze irgendwie optische, ja chemische Analoga der Enolate aus 1—3 Diketonen oder anderer konjugierter Salze wären. Ich vermag also nicht einzusehen, wie aus ihrer blossen Existenz irgend etwas gegen die Nebenvalenzformel folgen kann. Ebensowenig lehrt die Tatsache, dass starke Bathochromeffekte bei gewissen Phenolen mit ungesättigter Seitenkette auftreten, ohne das Nebenvalenzringe bei ihnen möglich wären. Die Salzbildung kann natürlich bathochrom wirken und tut es auch bei den untersuchten Phenolen. Dieser Effekt kann auch allein in vielen Fällen die optischen Erscheinungen umfassen, man darf ihn aber deshalb nicht zur Erklärung aller und jeder beliebigen optischen Eigen-

[1]) Vgl. auch J. Lifschitz u. L. Kritzmann, Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1719 (1917).

[2]) Vgl. übrigens ähnliche Fälle, die schon in meiner Monographie 1914 angegeben sind.

tümlichkeit heranziehen, speziell derjenigen, die die Nebenvalenzformel erfolgreich zu erklären vermochte[1]).

Einen zweiten Grund zur Ablehnung der Nebenvalenzformel erblickte Ley in der Unabhängigkeit der Absorption konjugierter Salze vom Dissoziationsgrade die ich selbstverständlich in Betracht gezogen und zu erklären vermochte[2]). Die konjugierten Salze der Alkalimetalle sind eben trotz der berechtigten Analogie der Formulierung deswegen electrochemisch von den inneren Komplexsalzen der Schwermetalle verschieden, weil die Bindungsarten von Schwer- und Alkalimetall verschieden sind. Im einen Falle verteilt das einzige Valenzelektron des Alkalimetalls seine Kraftlinien auf zwei oder mehr Gruppen des Säureradikals, im zweiten verteilt das Metallatom selbst sein — im allgemeinen von mehreren Elektronen erzeugten — Valenzfeld auf dieselben. Das *Na*-Ion ist z. B. nach Abgabe seines Elektrons frei, das Schwermetallatom ist einerseits mit allein ionogener Hauptvalenz, gleichzeitig aber mit nichtionogener Nebenvalenz am Säuremolekül verankert[3]). Diese Verschiedenheiten lassen sich schematisch etwa folgendermassen darstellen, z. B.:



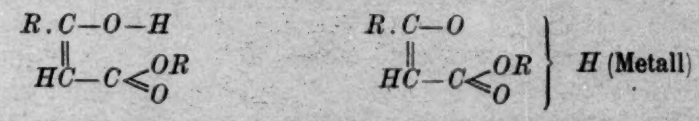
[1]) Man darf sich durch die Tatsache, dass vielfach bei der Formulierung organischer Moleküle irrtümlicher- oder unnötigerweise Nebenvalenzen angenommen worden sind, durchaus nicht beirren lassen. Wenn in wenigen Fällen nur sicher die Existenz einer Nebenvalenzisomerie auf organischem Gebiete nachgewiesen ist, so genügt dies vollkommen, um die Einführung des Nebenvalenzbegriffes in der organischen Chemie zu rechtfertigen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie und Helv. loc. cit.

[3]) Der Ring kann also meiner Ansicht nach durch ein Elektron, besser dessen Kraftfeld, ebenso geschlossen werden wie durch ein Atom, bzw. dessen Kraftfeld.

Ley vermisste eine nähere Begründung dieser Formeln, ich vermag indes nicht zu erkennen, welche neuen oder gewagten Annahmen, die sie etwa enthielten, eine solche Begründung forderten. Sie erklären jedenfalls ohne neue Hypothesen das Verhalten beider Salzklassen.

Dagegen scheint es Ley möglich, die von A. Hantzsch entwickelte Theorie der Karbonsäuren auf die konjugierten Enolsalze anzuwenden, Er gelangt dabei zu der Formulierung:

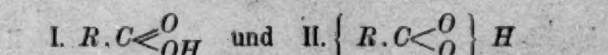


ψ-Enolsäure, weniger absorbierend, *H*-Atom fest gebunden, nicht dissoziiert — I.

stärker absorbierende, echte Enolsäure, *H*-atom in zweiter Sphäre, dissoziabel. — II.

Es dürfte schwer fallen, den Unterschied zwischen Formel II und der von mir aufgestellten aufzufinden, es wäre denn, dass in der obigen das Elektron nicht eingezeichnet ist. Indes sitzt aber dasselbe sicher im Komplex und verteilt, wohl auch nach Leys Ansicht, sein Valenzfeld doch sicher auf mindestens zwei Valenzstellen des Säureradikals. Der Vorzug der Leyschen Formel ist meines Erachtens ein scheinbarer, dagegen enthält sie eine leicht erkennbare Schwierigkeit.

Die Formeln von Ley, wie die entsprechenden von Hantzsch, stellen nämlich überhaupt keine endgültige und wirkliche Formulierung dar. Die Formeln der Karbonsäuren nach Hantzsch:



sollen lediglich ausdrücken, dass diese Säuren in zwei Formen existieren, in deren einer das *H*-Atom an zwei Stellen zugleich gebunden und daher reaktiv und dissoziierbar ist. Mehr darf aus diesen Formeln aber keinesfalls herausgelesen werden, schon deswegen, weil die Formel I eine Strukturformel im Sinne Kekulés, die Formel II aber auf den Wernerschen Anschauungen basiert. Man kann aber natürlich nicht ein und denselben Körper nach zwei verschiedenen Valenztheorien formulieren und mittels der so erhaltenen Formeln eine Isomerie erklären wollen. Dies hat natürlich auch Hantzsch niemals erwogen. Man würde ja auf diese Weise ebensoviel Isomere erwarten müssen als Valenztheorien existieren.

Die Formeln der beiden isomeren Karbonsäureformen werden entweder beide im Sinne der alten Strukturlehre, oder beide im Sinne der Wernerschen Theorie noch zu entwickeln sein. Dabei mögen sich verfeinerte Strukturbilder, auch für die konjugierten Verbindungen, ergeben, neben denen die bisherigen Nebenvalenzformeln aber kaum als unrichtige, sondern höchstens unvollkommenere Bilder erkannt werden. Bis dahin dürfte aber jedenfalls kein Grund abzusehen sein, der zu ihrer Verwerfung Anlass bieten könnte.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Beitrag zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte[1].

Von

Robert Griessbach.

(Mit 6 Kurventafeln im Text.)

(Eingegangen am 22. 10. 20.)

I. Einleitung.

Geschichtlicher Abriss, Problemstellung, Plan der Arbeit.

Vor etwa einem Menschenalter hat für die analytische Forschung eine ganz neuartige Entwicklung eingesetzt. Den Fortschritt in hervorragender Weise angebahnt zu haben, ist das Verdienst Wilhelm Ostwalds. Von einer Kunst, die vorwiegend nach praktisch erprobten Vorschriften arbeitete, und die der einzelne je nach Glück und Begabung mehr oder weniger beherrschen lernte, hat Wilh. Ostwald der Analyse den Weg gewiesen zu einer systematisch ausgebauten Wissenschaft. Auf anderen Erfahrungsgebieten gewonnene Erkenntnisse hat er auf das Gebiet der Analyse übertragen und es dadurch mit ganz neuartigen Gesichtspunkten durchdrungen. So ist es ihm gelungen, weite Kreise von der Unzulänglichkeit der bisherigen rezeptmässigen Arbeitsweise zu überzeugen.

Ein bedeutsamer Schritt in der bezeichneten Richtung wird durch die Arbeiten Friedrich Kohlrauschs angebahnt, der durch seine Löslichkeitsbestimmungen durch Leitfähigkeitsmessungen[2] dem Chemiker ein Mittel weist, sich über die Brauchbarkeit von Salzen für analytische Fällungen ein zuverlässiges Urteil zu verschaffen.

---

[1] Bearbeitet nach einer gleichbetitelten Inaug.-Diss., Leipzig 1920.

[2] F. Kohlrausch u. Rose, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 234 (1893); F. Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 197 (1903); **64**, 129 (1908); W. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 521 (1903); **56**, 83 (1906).

Ungefähr gleichzeitig beginnt die Analytik, die Folgerungen der aus den Arbeiten von Guldberg und Waage, van 't Hoff und Arrhenius u. a. sich ergebenden Lösungsgesetze zu verarbeiten, die namentlich in der Nernstschen[1]) Arbeit über die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten eine sehr glückliche Anwendung erfahren. Die Forschung in dieser Richtung wird namentlich von Noyes[2]) und seinen Mitarbeitern aufgenommen. Das experimentelle Tatsachenmaterial wird wesentlich erweitert und auch der Einfluss ionenfremder Neutralsalze in den Bereich der Forschung gezogen.

Nach diesen bemerkenswerten Fortschritten tritt ein sichtbarer Stillstand in der Entwicklung ein, der in einer zweifachen Hemmung seine Ursache hat. Auf theoretischem Gebiete stellen sich der Auflösung der aus den Lösungsgesetzen sich ergebenden Gleichungssysteme bedeutende algebraische Schwierigkeiten entgegen, die mit elementaren Mitteln nicht überwunden werden können, sodass, um ein von Rakowsky[3]) auf die chemische Kinetik gemünztes Wort zu gebrauchen, die Forschung in einer mathematischen Sackgasse sich verläuft. Weiterhin weisen die auf anderen Gebieten, namentlich Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunktsbestimmungen gewonnenen Erfahrungen immer nachdrücklicher darauf hin, dass die in den Lösungen herrschenden Verhältnisse ohne Zweifel wesentlich komplizierter sein müssen, als zunächst angenommen wurde, so dass sie sich insbesondere bei den die Analytik am meisten interessierenden starken Elektrolyten nicht durch Grenzgesetze darstellen lassen, die unter Berücksichtigung von nur wenigen Molekülarten aufgestellt sind.

Der namentlich von Noyes[4]) versuchte Ausweg, unter Einführung von einigen, jenen anderen Gebieten entnommenen Erfahrungsgesetzen (wie van 't Hoffscher oder Rudolphischer Formel) die einfach angesetzten Gleichungsschemata zu berichtigen und zum Zwecke der Auflösbarkeit durch jeweils eingeführte Sonderannahmen zu vereinfachen, führt zwar zu naher Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Aber die allgemeine Anwendbarkeit wird dadurch stark eingeschränkt, dass die er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372 ff. (1889).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 241 ff. (1880); **9**, 603 (1892); Noyes und Abbot, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 125 (1895); vgl. auch Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 391 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 340 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 267 ff. (1898); Noyes und Woodworth, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 152 (1898); Noyes und Schwartz, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 279 (1898); Noyes und Chappin, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 442 (1898); **28**, 518 (1899); von neueren Arbeiten vgl. insbes. Levin, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 513 (1906); Hill und Simmons, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 594 (1909).

haltenen Formeln, obwohl ziemlich kompliziert, für Salze verschiedenen Dissoziationsgrades schon formal völlig unvergleichbar sind. Weiterhin lassen die erhaltenen rechnerischen Ergebnisse gar keinen Schluss darüber zu, wie weit etwa schon die einfachen Massenwirkungsgleichungen imstande sind, die von ihm untersuchten beiden Arten der Löslichkeitsbeeinflussung wiederzugeben. Ob die Übereinstimmung der experimentellen mit den rechnerisch ermittelten Daten auf der Richtigkeit der besonderen Voraussetzungen beruht oder etwa nur auf einer geringen Empfindlichkeit jener Grössen gegen Änderungen der benutzten Konstanten, ist den Noyesschen Formeln nicht mehr zu entnehmen. Es wird sich späterhin zeigen, dass für eine ganze Anzahl der von Noyes untersuchten Salzgleichgewichte dem zweiten Moment eine wesentliche Bedeutung zukommen muss.

Endlich liegen für den allgemeinen, den Analytiker wesentlich interessierenden Fall von Fällungsgleichgewichten infolge des Eingehens mindestens noch einer weiteren Konzentrationsgrösse die chemisch mathematischen Voraussetzungen nicht unwesentlich komplizierter.

Zwar wird durch geschickte Kombination von physikalischen und chemischen Methoden, zu welchen ausser den oben genannten noch Potentialmessungen und Ausschüttelungsversuche hinzukommen, auf einige, auch den Analytiker interessierende Fälle von Lösungsgleichgewichten bedeutsames Licht geworfen[1]). Im ganzen wirken diese Untersuchungen jedoch mehr hemmend als fördernd auf jene Wissenschaft ein, insofern als der Analytiker, der vorzugsweise mit starken Elektrolyten zu tun hat, nicht mehr wagt, Schlüsse anderer als rein qualitativer Art auf die in seinem Arbeitsgebiete herrschenden Verhältnisse zu ziehen. Er steht vielmehr vor der bedeutungsvollen Frage, ob es denn überhaupt möglich ist, auf Grund einiger weniger, genau untersuchter Fällungsgleichgewichte allgemeine Gesichtspunkte zu gewinnen für die Beurteilung einer beliebigen analytisch interessierenden Fällungsreaktion, oder ob die Notwendigkeit geboten ist, für jede Salzkombination die obwaltenden Verhältnisse erst durch eine besondere Untersuchung zu ermitteln.

Aus diesem Gedankengange ergab sich die folgende Problemstellung, die Herr Professor Dr. W. Böttger, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, seinerzeit etwa mit nachstehenden Worten charakterisiert hat:

„Bei den bisherigen Anwendungen der durch die Entwicklung der physikalischen Chemie gewonnenen Einsichten auf das Gebiet der analytischen Chemie ist in der Regel die uneingeschränkte Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt worden, und es sind

[1]) Um von den zahlreichen Untersuchungen wenigstens eine typische Arbeit hervorzuheben, sei an die von Mac Bain über „Die Dissoziation des Kadmiumjodids“ erinnert: Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 215 (1905).

von vornherein noch weitgehende Vereinfachungen eingeführt worden. Es kann infolgedessen über die Frage der Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf Systeme, in denen die reagierenden und entstehenden Stoffe und gegebenenfalls noch andere in grösseren Konzentrationen auftreten, kein sicheres Urteil gewonnen werden. Es schwebt mir daher als Ziel einer sehr lohnenswerten Untersuchung vor, für das analytisch hervorragend wichtige Teilgebiet der Fällungsreaktionen diese Frage zu beantworten, indem der Verlauf der Ausfällung eines Ions durch einen in kleinen Anteilen nach und nach zugesetzten Stoff nach dem allgemeinen Schema

$$a A_m S_n + b B_o R_p \rightleftarrows c A_q R_r + d B_s S_t$$

zu studieren wäre, um zu ermitteln, in welcher Weise der tatsächliche Verlauf der Ausfällung mit den Lösungsgesetzen in Einklang steht, oder welche Ergänzungen an diesen Gesetzen vorzunehmen sind, um Übereinstimmung zwischen dem tatsächlichen Verlaufe und dem theoretisch gefolgerten herbeizuführen."

Theoretisch sind Probleme von der Art des oben gestellten dadurch charakterisiert, dass die zwischen den direkt gegebenen und den gesuchten Grössen bestehenden Beziehungen durch ein System von Konzentrations- und Massenwirkungsgleichungen ausgedrückt werden. Es gehen daher ausser den durch analytische Methoden direkt bestimmbaren Konzentrationsgrössen auch andere in die Rechnung ein, zu deren direkter Bestimmung jene Methoden nicht ausreichen. Es sind deshalb in der Regel zu deren Ergänzung irgendwelche Messungen physikalischer Art herangezogen worden. Obwohl durch diese Kombination der Methoden bei einer ganzen Anzahl nicht zu komplizierter Lösungsgleichgewichte recht wertvolle neue Einblicke gewonnen worden sind, so sprachen im vorliegenden (wie wohl in jedem komplizierteren) Falle eine Menge entscheidender Momente gegen das Beschreiten dieses gern begangenen Weges. Die Kompliziertheit der Verknüpfung der verschiedenen Beziehungen untereinander nötigt sehr frühzeitig zur Einführung von Zahlen und, um mit der Rechnung überhaupt durchzukommen, ist es meist notwendig, in ihrem Verlaufe wiederholt Vernachlässigungen oder neue Annahmen (oder Grössen, die mehr oder weniger versteckt dergleichen enthalten,) einzuführen. Die Rechnung verliert dadurch selbst in verhältnismässig einfachen Fällen sehr stark an Durchsichtigkeit, und es ist meist ausserordentlich schwierig, bisweilen unmöglich, den Einfluss gewisser in das Endresultat eingehender Fehlergrössen richtig abzuschätzen. Der Vielheit der Voraussetzungen

entspricht bei dem Auftreten von Abweichungen zwischen Theorie und Experiment eine grosse Mannigfaltigkeit in der Möglichkeit der Ausdeutung. Ergibt sich hingegen Übereinstimmung, so fehlt die sichere Gewähr dafür, dass diese wirklich das Zutreffen der Summe aller besonderen Voraussetzungen zur Ursache hat und nicht etwa nur eine zufällige Kompensation oder schliesslich eine geringe Empfindlichkeit des betreffenden Effektes gegen Änderungen gewisser Grössen.

Im Gegensatze hierzu wird die vorliegende Bearbeitung lediglich allgemeine Lösungen bringen. Auf Grund ganz bestimmter, an den Kopf gestellter Voraussetzungen wird aus den betreffenden Systemen, ohne dass unterwegs die Einführung neuer Voraussetzungen oder von Vernachlässigungen erforderlich ist, jeweils eine Beziehung herausgelöst werden, welche die betreffende, eben interessierende Grösse lediglich als Funktion der durch die besonderen Voraussetzungen bedingten, allgemein gehaltenen Konstanten und der direkt messbaren Grössen ausdrückt.

Obwohl grundsätzlich die Gleichberechtigung jeder anderen unabhängigen Messmethode anerkannt werden muss, wurde in der vorliegenden Arbeit im Interesse der Beschränkung der Voraussetzungen und der einzuführenden Konstanten den rein analytischen Konzentrationsbestimmungen der Vorzug gegeben. Es kam infolgedessen darauf an, aus der Gesamtheit der von vornherein gegebenen Beziehungen beispielsweise alle Ionenkonzentrationen als analytisch nicht direkt messbar zu eliminieren.

Der hier eingeschlagene Weg der allgemeinen Lösungen bedeutet zwar infolge der teilweise nicht unbedeutenden Schwierigkeit der Gewinnung und der naturgemäss (bei der Mannigfaltigkeit der darin enthaltenen Einzelfälle) oftmals komplizierten analytischen Gestalt der abgeleiteten Funktionsbeziehungen eine Erschwerung der Lesbarkeit für den mathematisch nicht in dem Masse geschulten Analytiker. Doch dürfte die durch Vermittlung zahlreicher Kurvenskizzen und Netzkurvenschemata (wo späterhin Parameterdarstellungen angewandt werden) gegebene Übersetzung der Sprache der Mathematik ins Anschauliche wohl diese Schwierigkeit überwinden helfen und die Vorzüge des hier beschrittenen Weges erkennen lassen.

Eine experimentelle Schwierigkeit grundsätzlicher Art bestand darin, dass zur Aufklärung von analytischen Fehlereinflüssen bei Fällungsreaktionen analytische Methoden benutzt werden mussten, bei denen in der Regel Bodenkörper eine Rolle spielen, und somit Fehlereinflüsse der gleichen Art zu erwarten waren. Diese Schwierigkeit

liess sich dadurch überwinden, dass das Verhältnis der Löslichkeiten von dem als Untersuchungsobjekt gewählten Bodenkörper und dem zur Analyse von dessen Lösungen dienenden genügend gross gemacht wurde, dass also für den ersten ein leicht bis mittelschwer lösliches Salz und für den letzten ein sehr schwer löslicher Stoff gewählt wurde. Der Analytiker würde zwar der Bearbeitung eines experimentellen Beispiels von „analytischer Schwerlöslichkeit" von vornherein mehr Interesse entgegengebracht haben; doch würden im vorliegenden Falle zu den Schwierigkeiten beim Arbeiten mit sehr kleinen Mengen bedeutende Störungen durch Spuren von gewissen Verunreinigungen und (infolge des Merklichwerdens der in die Bestimmungen eingehenden Löslichkeitsfehler) noch der Verzicht auf Fällungsanalysen als analytisches Hilfsmittel hinzugekommen sein, wodurch die Wahl des für die vorliegende Untersuchung geeigneten Versuchsmaterials ausserordentlich beschränkt worden wäre. Dagegen wird es späterhin, wenn erst die allgemeinen Grundsätze erkannt sein werden, wesentlich geringere Schwierigkeit bieten, die einmal aufgefundenen Gesetzmässigkeiten von leichter löslichen Salzen auf schwerer lösliche Bodenkörper zu übertragen, und in dieser Hinsicht etwa noch vorhandene Lücken im Versuchsmaterial nachträglich zu ergänzen.

Diese Bemerkungen werden erkennen lassen, dass im Rahmen des oben skizzierten allgemeinen Problems das Ziel der vorliegenden Untersuchung im wesentlichen das sein muss, Vorarbeit zu leisten. Auch wird zunächst eine Beschränkung in dem Sinne notwendig sein, dass vorerst Gleichgewichte „normal" oder wenigstens „nicht merklich anomal" sich verhaltender Salze und Salzmischungen untersucht werden sollen.

Es wird in dieser Arbeit versucht werden, auf theoretischer und experimenteller Grundlage einen Einblick zu geben in die Gestaltung des für Fällungsreaktionen in Frage kommenden (Konzentrations-) Gleichgewichtsfeldes. Daneben soll gezeigt werden, wie auf mathematisch exakte Weise die für die quantitative Auswertung von Fällungsgleichgewichten notwendigen Vergleichsfunktionen jeweils aus dem vorgelegten Gleichungssystem herausgelöst werden können.

Eine demnächst erscheinende zweite Arbeit wird sich mit der quantitativen Auswertung selbst beschäftigen und die Übertragung der gewonnenen Gesichtspunkte von dem Gebiet der leichter auf das der schwerer und schwerstlöslichen Salze versuchen.

II. Theoretischer Teil.

a) Entwicklung der theoretischen Gesichtspunkte an einem Kurvenbeispiele.

Zur Entwicklung der theoretischen Gesichtspunkte sei an nebenstehendes Kurvenbeispiel angeknüpft (vgl. Fig. 1, Vorversuche), das einigen Vorversuchen entnommen ist und sich auf das Salzpaar *Na* acet. und $AgNO_3$ bezieht. Es handelt sich um die Reaktion zweier binärer Salze nach dem Schema:

$$\underset{\text{gelöst}}{Na\ \text{acet.}} + \underset{\text{gelöst}}{AgNO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{Ag\ \text{acet.}} + \underset{\text{gelöst}}{NaNO_3},$$

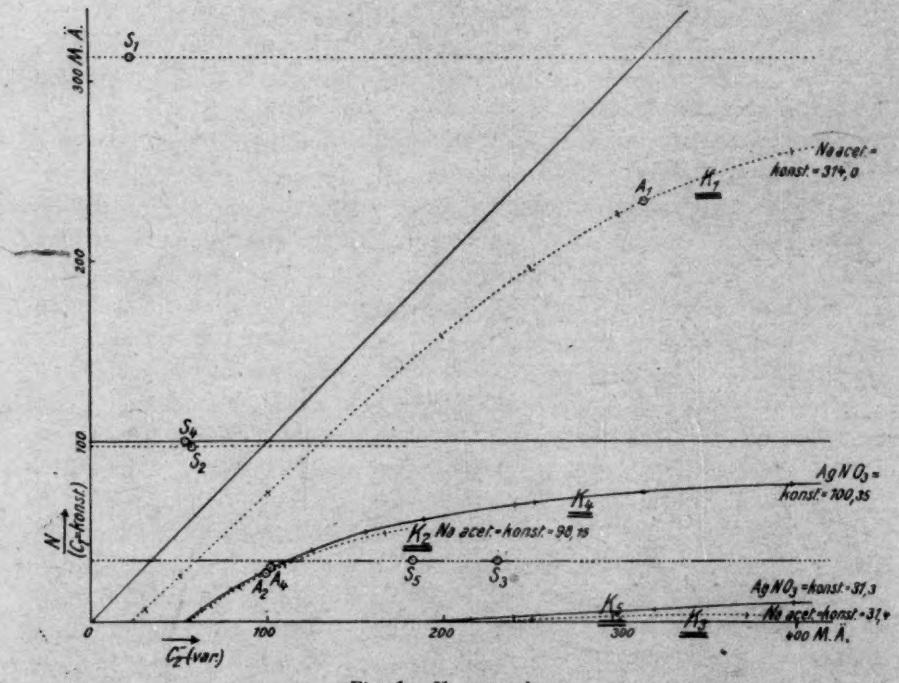


Fig. 1. Vorversuche.

eine Umsetzung, die unter Ausscheidung von schwer löslichem, festem Silberacetat unter teilweiser Bildung von undissoziiertem $NaNO_3$ vor sich geht. Wegen der Wahl dieses experimentellen Beispiels und mit Bezug auf Einzelheiten, die Ermittlung der experimentellen Daten betreffend, sei auf Teil IIIa verwiesen.

Für drei jeweils konstant gehaltene Konzentrationen von *Na* acet. (c_1 = konst.) sind für steigende Zusätze von $AgNO_3$ (c_2 var.) die zugehörigen, experimentell bestimmten Mengen des ausgeschiedenen Bodenkörpers N eingezeichnet. Die Konzentrationen c_1 der drei zu *Na* acet. = konst. gehörigen Kurven K_1, K_2, K_3, verhalten sich sehr nahe wie $10 : \sqrt{10} : 1$. Die beiden weiteren Kurven K_4 und K_5 gelten für die Vertauschung der beiden Salze. Die eingezeichneten Parallelen zur Abszissenachse geben die angewandte (jeweils konstant gehaltene) Konzentration des zu fällenden Salzes in dem gleichen Massstabe wieder. Alle Konzentrationen sind in Milliäquivalenten ausgedrückt.

Man entnimmt dem Kurvenbilde sofort, dass die Fällung offenbar erst dann einsetzt, nachdem in der Lösung Sättigung an *Ag* acet. eingetreten ist. Bei K_1 steigt sodann die ausgefällte Niederschlagsmenge nahezu proportional mit dem weiteren Zusatze an, um in der Nähe des Äquivalenzpunktes immer stärker davon abzubiegen und bei sehr grossem Überschusse des Fällungsmittels c_2 einem Grenzwerte $< c_1$ zuzustreben. Für K_2 beginnt die Fällung wesentlich später, verläuft von Anfang an kaum proportional mit dem weiteren Zusatze, um sich gleichfalls bei grossen, das Äquivalenzverhältnis wesentlich überschreitenden Mengen c_2 einem Grenzwerte zu nähern. Bei K_3 setzt die Fällung erst ein bei Mengen von Fällungsmittel, die ganz wesentlich über dem Äquivalenzverhältnis liegen. Bei noch weiterem Zusatze steigt die Niederschlagsmenge unbedeutend an.

Für die durch Umkehrung des Salzpaares erhaltenen Kurven K_4 und K_5 ergibt sich mutatis mutandis ganz das gleiche Bild.

Von den zu verschiedenen Ausgangskonzentrationen c_1 gehörigen Kurven scheint auf den ersten Blick eine jede ihren besonderen Charakter zu haben. Das Bild wird aber wesentlich einfacher, wenn man der Menge des umgesetzten Bodenkörpers N, die zunächst nur positiv definiert ist, auch eine negative Bedeutung zuerkennt. In den Gebieten, die links von den Kurvenanfängen liegen, kommen Fällungen offenbar deshalb nicht aus, weil die Lösung an dem Bodenkörper noch nicht gesättigt ist. Es wird dort umgekehrt Auflösung erfolgen, wenn man Bodenkörper in die Lösung bringt. Es sollen im folgenden die Gleichgewichtslösungen stets als in Berührung stehend mit überschüssigem Bodenkörper vorgestellt werden. Die gegebenenfalls bis zur Erreichung des Dreiphasengleichgewichtes in Lösung gehende Menge des letzteren sei mit $-N$ bezeichnet, während $+N$ wie vorher die ausgefällte Niederschlagsmenge bedeutet.

Jetzt ergibt sich sofort die besondere Bedeutung des Grenzfalles,

dass die Konzentration des zu fällenden Salzes $C_1 = 0$ gesetzt wird. Man hat dann festen Bodenkörper in Berührung mit Lösungen nur des anderen Salzes von der Konzentration C_2. Da Niederschlagsbildung unter diesen Umständen nicht eintreten, sondern nur Auflösung von Bodenkörper erfolgen kann, muss diese Kurve völlig im Negativen verlaufen und stellt nichts anderes dar, als die Löslichkeitsbeeinflussung des schwer löslichen Salzes *Ag* acet. durch das Salz $AgNO_3$ mit dem gemeinsamen Ion Ag^+ (s. auch Fig. 4, $\varphi = 0$). Dem Falle der Vertauschung von Fällungsmittel und zu fällendem Salze entspricht eine analoge Kurve, welche die Löslichkeitsbeeinflussung von *Ag* acet. durch das andere gleichionige Salz *Na* acet. darstellt. Diese beiden Grenzfunktionen sollen im folgenden stets mit $\varphi_2(N, C) = 0$ und $\varphi_1(N, C) = 0$ abgekürzt werden, bzw. mit $\varphi_2(\Theta, C) = 0$ und $\varphi_1(\Theta, C) = 0$, wenn unter Vertauschung der Richtungen der Ordinatenachse $-N = \Theta$ eingeführt wird (s. Fig. 6). Wenn Verwechslungen zu befürchten sind, wird das betreffende beeinflussende Salz, dem die var. Konzentration $C_{\text{var.}}$ zukommt, als Index angeschrieben, z. B. $\varphi_{AgNO_3\,\text{var.}}(N, C) = 0$.

Für $C = 0$ müssen beide Funktionen, die im allgemeinen nicht zusammenfallen und auch formell verschieden sein werden, $-N = \Theta = \Theta_0$ liefern, wo diese letztere Grösse die Löslichkeit des schwer löslichen Bodenkörpers — in diesem Falle *Ag* acet. — in reinem Lösungsmittel bedeutet.

Eine zweite wichtige Funktion erhält man, wenn man in zusammengehörigen Kurven K_1, K_2 und K_3 bzw. K_4 und K_5 die Äquivalenzpunkte verbindet: Punkte „*A*" der Fig. 1, Vorversuche (s. auch Fig. 4, $\chi = 0$). Die Kurve muss offenbar im Punkte $N = -\Theta_0$ beginnen, der dem Äquivalenzpunkte $C_1 = C_2 = 0$ entspricht. Die so erhaltene Funktion soll künftig mit $\chi(N, C) = 0$ abgekürzt werden. Ein derartiges Gleichgewicht lässt sich stets auf doppelte Weise aufbauen. Anstatt die beiden einander fällenden Salze in äquivalenten Mengen $C_1 = C_2 = C$ zusammenzubringen, kann man auch von dem Neutralsalz $NaNO_3$ in der Konzentration $C_3 = C$ ausgehen und diese Lösung mit überschüssigem Bodenkörper bis zur Sättigung in Berührung bringen. Führt man noch für $C - N$ die neue Variable Θ ein, also $C - N = \Theta$, so kann die Funktion $\chi(\Theta, C) = 0$ nichts anderes darstellen, als die Löslichkeitsbeeinflussung des schwer löslichen Bodenkörpers *Ag* acet. durch das ionenfremde (durch doppelte Umsetzung der beiden einander fällenden Salze gleichzeitig mit entstehende) Neutralsalz $NaNO_3$.

Ferner sei auf jeder Parallelen zur Abszissenachse im Abstand C_1

der Wert von C_2 übertragen, der dem Punkte beginnender Niederschlagsbildung entspricht: Punkte „S“ der Fig. 1, Vorversuche (s. auch Fig. 4, $\psi = 0$). Von den erhaltenen Punkten kann man die jeweils zusammengehörigen S_1, S_2, S_3 gleichfalls durch einen Linienzug verbinden.

Die so erhaltene, mit $\psi(C_1, C_2) = 0$ abgekürzte Funktion stellt die Kurve zugeordneter Sättigungskonzentrationen (der beiden Salze *Na* acet. + $AgNO_3$ an dem Bodenkörper *Ag* acet.) dar[1]). Man übersieht schon an der Hand der obigen Kurvenskizze (Fig. 1), dass sie bei diesem Beispiele einer gleichseitigen Hyperbel nahekommen muss. Die Koordinaten ihres Scheitelpunktes, der auf der positiven Winkelhalbierenden der Achsen liegen muss, sind durch den Schnittpunkt von $\chi(N, C) = 0$ mit der Abszissenachse gegeben.

Mit Hilfe dieser drei Elementarfunktionen, zu welchen S. 33, 34 die entsprechenden Verallgemeinerungen bringen wird, lässt sich für ein bestimmtes Salzpaar leicht das gesamte Gleichgewichtsfeld beherrschen.

b) Fällungsreaktionen als Dreiphasengleichgewichte.

Um das zu erörternde Problem auch von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus zu betrachten, sei das folgende Reaktionsschema ins Auge gefasst:

$$\underset{\text{gelöst}}{a A_m S_n} + \underset{\text{gelöst}}{b B_o R_p} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{c A_q R_r} + \underset{\text{gelöst}}{d B_s S_t},$$

wo $A_q R_r$ den schwer löslichen Bodenkörper bedeuten möge. Man übersieht sofort an Hand der Phasenregel, dass ein solches System, da es stets ausser dem Lösungsmittel aus drei weiteren Komponenten aufgebaut werden kann, trivariant sein muss:

$$K + 2 - P = F$$
$$4 + 2 - 3 = 3.$$

Unter der Voraussetzung der Erreichung eines eindeutigen Gleichgewichtszustandes muss folglich eine beliebige innere Variable des Systems ausser durch die Temperatur t durch zwei äussere Variable des Systems, etwa zwei Konzentrationen C_1 und C_2 eindeutig bestimmt sein.

---

[1]) Die Vertauschung von Fällungsmittel und fällendem Salze, also die Benutzung der Punkte S_4, S_5 usw. an Stelle von S_1, S_2, S_3, führt, wie eine leichte Überlegung sofort zeigt, zu der nämlichen Funktion ψ. Bei der zweiten Art der zeichnerischen Gewinnung würden die beiden C-Achsen vertauscht sein; eine Spiegelung um die positive Winkelhalbierende würde demnach beide Kurven zur Deckung bringen.

Betrachtet man etwa die für 1000 ccm Lösung umgesetzte Menge der festen Phase N als diese innere Variable, und die Konzentrationen der Salze A_mS_n und B_oR_p C_1 bzw. C_2 als unabhängige Veränderliche, so muss mathematisch ausgedrückt eine Beziehung

$$\Phi(N, C_1 C_2 \cdot t, \varkappa \ldots \Omega) = 0^1)$$

bestehen, worin $\varkappa \ldots \Omega$ Konstante des Systems bedeuten.

Unter vorläufiger Beibehaltung von N als abhängige Veränderliche können, der Mannigfaltigkeit von Aufbaumöglichkeiten eines derartigen Gleichgewichtes entsprechend, ebensogut die Konzentrationen zweier anderer Salze des Tripels A_mS_n, B_oR_p, B_sS_t (oder zwei geeignete Funktionen dieser drei Grössen) als unabhängige Veränderliche eingeführt werden. Zur Vermeidung von Unklarheiten sei folgende Festsetzung getroffen: Es soll sich C_1 stets auf das zu fällende Salz (A_mS_n), C_2 auf das Fällungsmittel (B_oR_p) und C_3 auf das mit dem Bodenkörper ionenfremde Neutralsalz (B_sS_t) beziehen.

An Stelle von N, an dessen Festhaltung man ebensowenig gebunden ist, soll aus Zweckmässigkeitsgründen gelegentlich die schon oben erwähnte Grösse Θ (also eine einfache Funktion von N und einem der C), welche die jeweilige Löslichkeit des Bodenkörpers bei Gegenwart bestimmter Mengen anderer Salze oder auch den Löslichkeitsfehler einer analytischen Bestimmung in bequemer Weise darzustellen gestattet, als abhängige Veränderliche eingeführt werden, und zwar wird dies meist in Verbindung mit der Wahl zweier einfacher Funktionen jener drei C zu den unabhängigen Veränderlichen erfolgen, auf die sogleich hingewiesen werden soll.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass ein derartiges Dreiphasengleichgewicht

$$\underset{\text{gelöst}}{a\,A_mS_n} \overset{c_1}{+} \underset{\text{gelöst}}{b\,B_oR_p} \overset{c_2}{\rightleftarrows} \underset{\text{fest}}{c\,A_qR_r} \overset{c_3}{+} \underset{\text{gelöst}}{d\,B_sS_t}$$

sich ganz allgemein auf dreifache (genau genommen auf unendlich mannigfache) Weise zusammensetzen lässt. Anstatt die drei Salze A_mS_n, B_oR_p und B_sS_t in den bzw. Konzentrationen C_1, C_2 und C_3 zusammenzubringen und unter Niederschlagsbildung sich ins Gleichgewicht setzen zu lassen, kann man ebensogut von den beiden Salzen A_mS_n und B_oR_p allein ausgehen mit den Konzentrationen $C_1' = C_1 + C_3$

[1]) Eine ganz analoge Funktionsbeziehung gilt selbstverständlich für die Wahl einer jeden anderen geeigneten Grösse zur abhängigen Veränderlichen, also beispielsweise des Dampfdruckes oder des spezifischen Gewichtes der betreffenden Lösung usw.

und $C_2'' = C_2 + C_3$, und die Gleichgewichtseinstellung abwarten. Endlich wird man, wenn für den Augenblick $C_2 > C_1$ vorausgesetzt wird, dieselbe flüssige Phase erhalten, wenn man von dem Salze $B_o R_p$ in der Konzentration $C_2'' = C_2 - C_1 = \Delta$ und dem Salze $B_s S_t$ in der Konzentration $C_3' = C_1 + C_3$ ausgeht, und die Lösung mit überschüssigem Bodenkörper sich ins Gleichgewicht setzen lässt. Für $C_1 > C_2$ gilt entsprechend $C_1' = C_1 - C_2 = -\Delta$ und $C_3' = C_2 + C_3$. Die Einführung der Grössen Δ und C_3' ist für die Darstellung des Löslichkeitsfehlers Θ von Bedeutung. Es wird daher im folgenden, namentlich bei Wahl von Θ zur abhängigen Veränderlichen, auf diese Art der Darstellung zurückgegriffen werden.

$\Delta = C_2 - C_1$ kann definitionsgemäss positive und negative Werte annehmen, während C_3' nur in positivem Sinne gebraucht wird und je nachdem

$$C_1 < C_2 \qquad C_3' = C_1 + C_3 \text{ oder}$$
$$C_2 < C_1 \qquad C_3' = C_2 + C_3$$

zu setzen ist.

Im Anschluss an diese Festlegung der Konzentrationsgrössen sei mit wenigen Worten auf einige Funktionen eingegangen, welche zu den im vorigen Abschnitt hervorgehobenen Elementarfunktionen in enger Beziehung stehen.

Es sei zu diesem Zweck für einen Augenblick zu der Fig. 1 Vorversuche, zurückgekehrt, und daselbst einmal der Teil der Kurven K_1, K_2 und K_3, bzw. K_4 und K_5, ins Auge gefasst, der jeweils rechts des Äquivalenzpunktes liegt, also Konzentrationen $C_2 > C_1$ entspricht. Diese Gleichgewichtszustände lassen sich alle auch in der Weise aufbauen, dass überschüssiger Bodenkörper in Berührung gebracht wird mit einer Lösung des ionenfremden Neutralsalzes $NaNO_3$ von der Konzentration $C_3' = C_1$, welche ausserdem das eine ionengleiche Neutralsalz $AgNO_3$ bzw. Na acet. in der Konzentration $C = C_2 - C_1 = \Delta$ enthält. Der Charakter eines solchen Kurvenzweiges muss also der einer $\varphi = 0$-Kurve sein, beeinflusst jedoch durch das ionenfremde Neutralsalz $NaNO_3$ von der Konzentration $C_3' = C_1$. Diese Funktionen sollen künftig mit $\varphi_{\alpha' > 0}(N, C) = 0$, $\varphi_{\alpha' > 0}(\Theta, C) = 0$ usw. abgekürzt werden.

Auf einer Schar zusammengehöriger Fällungskurven K_1, K_2, K_3 bzw. K_4, K_5 seien jetzt die Äquivalenzpunkte A_1, A_2 usw. sämtlich um den gleichen konstanten Betrag überschritten, und so auf allen diesen Kurven die Punkte aufgesucht und zu einer neuen Kurve verbunden, welche jeweils dem gleichen Fällungsmittelüberschuss Δ entsprechen. Man erhält so eine zu $\chi = 0$ analoge Funktion, die sich

von jener durch den von Null verschiedenen Parameter Δ unterscheidet, und die deshalb künftig mit $\chi_{\Delta>0} = 0$ abgekürzt werden soll.

Der Funktion $\psi = 0$ würde schliesslich eine Verallgemeinerung an die Seite zu stellen sein, welche man dadurch erhält, dass bei dem Aufbau des Gleichgewichts ausser den beiden in variabler Konzentration angewandten Salzen $A_m S_n$ und $B_n R_p$ eine gewisse konstante Menge des Neutralsalzes $B_s S_t$ von vornherein zugesetzt gedacht wird. Die erhaltene Kurvenschar ist durch den Parameter $C_3 > 0$ charakterisiert. Es soll daher diese Funktion mit $\psi_{C_3>0} = 0$ abgekürzt werden.

Die beiden Funktionen $\varphi_{C_3>0} = 0$ und $\chi_{\Delta>0} = 0$ werden späterhin namentlich unter Einführung von Θ als abhängige Veränderliche angewandt und zur Darstellung der Abhängigkeit des Löslichkeitsfehlers von Fällungsmittelüberschüssen und von Zusätzen an mit dem Bodenkörper ionenfremdem Neutralsalz herangezogen werden.

Um nunmehr auf die oben mit $\Phi = 0$ bezeichnete allgemeine Abhängigkeitsbeziehung zurückzukommen, so lässt sich — immer Eindeutigkeit des Gleichgewichtszustandes vorausgesetzt — aus der Phasenregel unmittelbar die Folgerung entnehmen, dass ohne Rücksicht auf den Weg, der zum Aufbau des Lösungsgleichgewichtes tatsächlich beschritten worden ist, stets eine derartige Funktion $\Phi = 0$ auch existieren muss, in welcher, unabhängig von der speziellen Wahl der abhängigen Veränderlichen (wie beispielsweise N oder Θ), ausser der Temperatur nur zwei willkürliche Veränderliche und sonst lediglich Konstanten auftreten können. (Die beiden willkürlichen Veränderlichen müssen nur der einen Voraussetzung genügen, dass sie tatsächlich auch unabhängig voneinander sind. Die oben eingeführten fünf Konzentrationsgrössen C_1, C_2, C_3, Δ, C_3' genügen paarweise dieser Forderung.)

Von der Mannigfaltigkeit der möglichen Darstellungsweisen sollen in dieser und in späteren Arbeiten hauptsächlich die beiden folgenden bevorzugt werden. Um späterhin Weitschweifigkeiten zu vermeiden, sei zugleich die Bedeutung der darin auftretenden Grössen hier kurz wiederholt.

I. $\Phi(N, C_1, C_2, (C_3), \alpha, \beta, \gamma, \varkappa, L) = 0$.

N = umgesetzte Menge Bodenkörper $(A_q R_r)$ für 1 l Lösung: positiv, wenn ausgefällt, negativ, wenn gelöst.

C_1 = Konzentration des zu fällenden Salzes $(A_m S_n)$.

C_2 = Konzentration des fällenden Salzes $(B_o R_p)$.

C_3 = ionenfremdes Neutralsalz ($B_s S_t$), falls vor Beginn der Reaktion zugegeben.

$\alpha, \beta, \gamma, \varkappa$ = (reziproke Ostwaldsche) Massenwirkungskonstante.

L = Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Bodenkörpers.

II. $\Phi(\Theta, C_3', \Delta) = 0$.

$\Theta = C_1 - N$ = Löslichkeitsfehler der analytischen Bestimmung.

$\Delta = C_2 - C_1$ = Fällungsmittelüberschuss.

$C_3' = C_1 + C_3$ = Gesamtkonzentration an dem ionenfremden Neutralsalz ($B_s S_t$), aus welchem zusammen mit überschüssigem Bodenkörper und dem Fällungsmittelüberschuss Δ das Lösungsgleichgewicht ebenfalls aufgebaut werden kann.

Bei konstant gehaltener Temperatur — diese Voraussetzung soll im folgenden stets gemacht werden — stellt gemäss der obigen Betrachtung (S. 31) die Gesamtheit aller Gleichgewichtspunkte eine ∞^2 fache Mannigfaltigkeit[1]) dar.

Ob die Grössen N und Θ bzw. irgendeine andere innere Variable auch explizite als Funktion jener unabhängigen Veränderlichen darstellbar sind, muss zunächst dahingestellt bleiben. Betrachtet man, um an das Beispiel I anzuknüpfen, C_1 bzw. C_2 und N als X- bzw. Y- und Z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems, so stellt die obige Beziehung

$$\Phi(N, C_1, C_2, \varkappa \ldots \Omega) = 0$$

allgemein eine Raumfläche dar, die, wie unten gezeigt werden wird, unter den einfachsten Voraussetzungen vom 6. Grade wird. Eine Auflösung nach N ist infolgedessen im allgemeinen algebraisch nicht möglich.

Über eine derartige Raumfläche orientiert man sich am leichtesten, indem man sie mit gewissen Ebenen schneidet. Hierdurch erhält man

[1]) In dem im nächsten Kapitel algebraisch durchgeführten Beispiel ist von vornherein mit den drei Konzentrationsgrössen C_1, C_2, C_3 gerechnet, wo sich C_1 und C_2 wie oben auf zu fällendes und fällendes Salz beziehen, während C_3 einer beliebigen vor dem Vermischen jener beiden Salze zugegebenen Menge des Neutralsalzes $B_s S_t$ entspricht, also Null zu setzen ist, falls reine Lösungen jener Salze vermischt werden. Eine neue Mannigfaltigkeit kann, wie aus obigen Darlegungen zur Genüge hervorgehen wird, dadurch nicht auftreten. Es ist lediglich eine rechnerische Bequemlichkeit, um eine oft gebrauchte Koordinatentransformation sofort vornehmen zu können.

jene oben mit φ, χ usw. bezeichneten Kurven, die oben lediglich in ein und dieselbe Ebene projiziert bzw. gedreht sind.

Die Ebenen $C_2 = 0$ bzw. $C_1 = 0$ (durch die N- und C_1- bzw. N- und C_2-Achse) liefern als Schnittkurven $\varphi_1(N, C) = 0$ bzw. $\varphi_2(N, C) = 0$. Die Ebene $C_2 - C_1 = 0$ durch die N-Achse und die positive Winkelhalbierende der beiden C-Achsen liefert $\chi(N, C) = 0$; die ψ-Kurve entspricht der Spur der Raumkurve auf der durch die beiden C-Achsen gelegten Ebene $N = 0$, während schliesslich die analytisch besonders interessierenden eigentlichen Fällungskurven

$$\Phi_{C_1 = \text{konst.}}(N, C_1, C_2) = 0 \quad \text{und} \quad \Phi_{C_2 = \text{konst.}}(N, C_1, C_2) = 0$$

Schnitten von Ebenen entsprechen, die senkrecht zur C_1 bzw. C_2-Achse durch deren Punkte im Abstande $C_1 = \text{konst.}$ bzw. $C_2 = \text{konst.}$ vom Koordinatenanfangspunkte gelegt sind.

Die beiden Parameterfunktionen

$$\varphi_{C_3' > 0}(N, C) = 0 \quad \text{und} \quad \psi_{C_3 > 0}(C_1, C_2) = 0$$

erhält man leicht durch eine Koordinatentranslation unter gleichzeitiger Verkürzung aller drei Achsen um C_3' bzw. C_3 als Schnittkurven der Raumfläche $\Phi = 0$ mit den neuen Achsenebenen, während die Kurvenschar $\chi_{\Delta > 0}(N, C) = 0$ den Spuren dieser Raumfläche auf Schnittebenen $C_2 - C_1 - \text{konst.} = 0$ (konst. $= \Delta$) parallel zur N-Achse und der positiven Winkelhalbierenden der beiden C-Achsen im Abstande $d = \frac{1}{2}\sqrt{2\Delta^2}$ vom Koordinatenanfangspunkte entspricht. Hieraus dürfte erneut die nahe Beziehung der letztgenannten drei Funktionen zu den einfachen Elementarfunktionen ersichtlich sein.

Bevor an die Frage herangegangen wird, welche Voraussagen etwa über die analytische Gestalt der Funktion $\Phi = 0$ auf Grund allgemeiner Voraussetzungen gemacht werden können, sei mit einigen Bemerkungen das Wesen der beiden wichtigsten Elementarfunktionen $\varphi = 0$ und $\chi = 0$ kurz charakterisiert, soweit das in der Literatur vorgefundene Versuchsmaterial dies gestattet. Ferner sollen noch für den Begriff normalen Verhaltens eines Salzpaares bei einer Fällung einige mathematische Kriterien vorausgeschickt werden.

$$\varphi(N, C) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \varphi(\Theta, C) = 0.$$

Das zahlreiche, namentlich von Nernst[1]), Noyes[1]) und Arrhenius[1]) und deren Mitarbeitern gesammelte Versuchsmaterial ergibt für den

---

[1]) Loc. cit.

Fall sich normal verhaltender Salze allgemein Funktionen hyperbolischen Charakters (s. auch Fig. 6, $\varphi = 0$), deren eine Asymptote eine Parallele zur X- bzw. C-Achse ist. Ihr Abstand ist, falls das Nernst-Noyessche Gesetz gilt, durch die Grösse des undissoziierten Anteils des Bodenkörpers bestimmt. Falls Anomalien vorliegen, wie eine solche etwa bei Bleichlorid[1]) auftritt, wo sie durch Bildung von Komplexen verursacht ist, wird $\varphi(N, C) = 0$ ein Maximum bzw. $\varphi(\Theta, C) = 0$ ein Minimum durchlaufen. Die Kurve wird sich also von der Abszissenachse wieder abkehren. Im Falle sehr starker Anomalien ist zu erwarten, dass das Kurvenstück $C = 0$, $\Theta = \Theta_0$ bis Maximum bzw. bis Minimum gegebenenfalls auf einen Punkt zusammenschrumpft.

$$\chi(\Theta, C) = 0.$$

Diese Funktionen haben nach dem namentlich von Noyes[2]) und seinen Mitarbeitern herrührenden, nicht allzu umfangreichen Versuchsmaterial, das später namentlich durch die zahlreichen Arbeiten von Rothmund, W. Biltz, Geffcken, Euler, Levin, Hill u. a. erheblich erweitert worden ist[3]), im allgemeinen parabolischen Charakter mit der grossen Achse, parallel der C-Achse; d. h. sie zeigen nach anfänglich rascherem Wachsen allmählich ein immer geringeres Ansteigen, ohne jemals einen endlichen asymptotischen Grenzwert zu erreichen. Es lässt sich zeigen, dass unter speziellen Voraussetzungen auch die analytische Form die einer Parabelgleichung ist (s. auch Fig. 6, $\chi = 0$).

Für $\chi(N, C) = 0$ gilt im wesentlichen die gleiche Charakterisierung, nur dass die Kurven bedeutend flacher verlaufen und ihre grossen Achsen der positiven Winkelhalbierenden parallel gehen müssen (s. auch Fig. 4 und 6, $\chi(N) = 0$).

Als Kriterien für die Brauchbarkeit eines Fällungsgleichgewichts für analytische Zwecke wird man, abgesehen davon, dass Θ_0 genügend klein sein muss, hiernach zweierlei fordern müssen:

1. Dass die Löslichkeitserhöhung, die der schwer lösliche Bodenkörper durch das durch doppelte Umsetzung mit entstehende Neutralsalz stets erfährt, innerhalb mässiger Grenzen bleibt, und

2. dass jene, dem Äquivalenzverhältnis entsprechende Löslichkeit

---

[1]) v. Ende, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 129 (1901).

[2]) Loc. cit.

[3]) Vgl. insbes. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 294ff. (1904) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 197 (1905); Levin, loc. cit.; Hill und Simmons, loc. cit. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1186 (1910) und **39**, 218 (1917).

$\Theta_{\text{äqu.}}$ durch im Überschuss zugesetztes Fällungsmittel unbedingt weitgehend herabgemindert wird.

Sind diese Forderungen erfüllt, so soll künftig von normalem, sind sie nicht erfüllt, von anomalem Verhalten gesprochen werden.

Mathematisch lassen sich diese beiden Forderungen folgendermassen formulieren:

Der Wert von Θ am Äquivalenzpunkt $\Theta_{\text{äqu.}}$ ist stets aus $\chi(\Theta, C) = 0$ zu entnehmen und lässt sich, da diese Funktion für $C = 0$ $\Theta = \Theta_0$ liefern muss, sofern deren Auflösbarkeit nach Θ vorausgesetzt werden kann, als Funktion von Θ_0 und C_3' darstellen: $\Theta_{\text{äqu.}} = f(\Theta_0, C_3')$. Für C_3' ist in Übereinstimmung mit den Bemerkungen auf S. 33, da das Neutralsalz $B_s S_t$ von vornherein nicht zugegeben sein soll, also $C_3 = 0$ vorausgesetzt ist, je nachdem

$$C_2 > C_1 \qquad C_3' = C_1$$

oder für

$$C_1 > C_2 \qquad C_3' = C_2$$

zu setzen.

Die erste Forderung verlangt dann, dass für jedes endliche C_3' $\Theta_{\text{äqu.}}$ gleichzeitig mit Θ_0 nach Null konvergiert. Notwendige und hinreichende Bedingung dafür ist, dass die Ableitungen von $\Theta_{\text{äqu.}}$ nach C_3' sämtlich mit Θ gegen 0 konvergieren, also:

$$\lim_{\Theta_0 = 0} \frac{\partial \Theta_{\text{äqu.}}}{\partial C_3'} = 0 \qquad \lim_{\Theta_0 = 0} \frac{\partial^2 \Theta_{\text{äqu.}}}{\partial C_3'^2} = 0$$

usw. Hierfür kann man, sofern sich Θ nach Potenzen von C_3' entwickeln lässt,

$$\Theta_{\text{äqu.}} = \Theta_0 + \left[\frac{\partial \Theta}{\partial C_3'}\right]_{C_3' = 0} \cdot \frac{C_3'}{1!} + \left[\frac{\partial^2 \Theta}{\partial C_3'^2}\right]_{C_3' = 0} \cdot \frac{C_3'^2}{2!} + \cdots$$

auch die in der Regel bequemer zugänglichen und einfacheren Werte jener Ableitungen an der Stelle $C_3' = 0$ setzen. Es muss dann insbesondere

$$\lim_{\Theta_0 = 0} \left[\lim_{C_3' = 0} \frac{\partial \Theta_{\text{äqu.}}}{\partial C_3'} \right] = 0$$

sein. Der in der Klammer stehende Grenzwert wird späterhin eine wichtige Massgrösse zur Beurteilung des absoluten Betrages des Löslichkeitsfehlers liefern.

Bei der zweiten Forderung ist zu unterscheiden, welches der beiden Ionen A^+ oder K^- als analytisch durch Fällung mittels des Bodenkörpers $A_q R_r$ bestimmbar vorausgesetzt wird.

Aus $\varphi_{C_3'>0}(\Theta, C) = 0$ lässt sich analog den obigen Betrachtungen unter Voraussetzung der Auflösbarkeit nach Θ folgern, dass Θ als Funktion von C_3', $(C =) \Delta$ und Θ_0 darstellbar sein muss, $\Theta = g(C_3', \Delta, \Theta_0)$, wo C_3' sich hier auf die Ausgangskonzentration des zu fällenden Ions und $C = \Delta$ auf den Überschuss an Fällungsmittel bezieht, während Θ gleich dem Löslichkeitsfehler der Bestimmung für jenes Wertpaar von C_3' und $C = \Delta$ ist; für $C_2 > C_1$ ist wie oben

$$C_3' = C_1 \quad \text{und} \quad C = \Delta = C_2 - C_1$$

zu setzen. Das zweite Kriterium fordert dann $\Theta_{\text{äqu.}} > \Theta_{\Delta>0} \geqq 0$. Dieser Forderung wird genügt, wenn $\Theta_{\Delta>0}$ bei wachsendem $C = \Delta$ einem bestimmten Grenzwerte Ω zustrebt:

$$\lim_{C=\Delta=\infty} \Theta = \Omega, \quad \text{wo} \quad \Theta = g(C_3', \Delta, \Theta_0) \quad \text{und} \quad \Theta_{\text{äqu.}} > \Omega \geqq 0$$

ist, und ferner Ω gleichzeitig mit Θ_0 gegen 0 konvergiert, also

$$\lim_{\Theta_0 = 0} \Omega = 0.$$

Es muss also $\varphi_{C_3'>0}(\Theta, C) = 0$ eine Parallele zur C-Achse im Abstande Ω zur Asymptote haben.

Setzt man voraus, dass der Bodenkörper auch zur Bestimmung des anderen Ions analytisch brauchbar ist, so muss ganz analog für grosse Überschüsse des anderen als Fällungsmittel angewandten Salzes ein Grenzwert Ω_2 angestrebt werden, der zunächst nicht, wie das etwa die Einführung des Nernst-Noyesschen Gesetzes als Voraussetzung bedingen würde, mit Ω_1 identisch zu sein braucht.

Über die Ableitungen von $\Theta_{\Delta>0}$ nach C bzw. Δ ist zu bemerken, dass, abgesehen von der selbstverständlichen Voraussetzung von Stetigkeit und Endlichkeit im fraglichen Intervalle Zeichenwechsel ausgeschlossen werden müssen:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial C} \lessgtr 0 \qquad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial C} \gtrless 0$$

usw., wo das Gleichheitszeichen nur für den Grenzfall $(C =) \Delta = \infty$ Geltung haben kann. Ein Zeichenwechsel von $\frac{\partial \Theta}{\partial C}$ liegt beispielsweise bei dem Beispiel $PbCl_2 + Cl^-$ [1]) vor (für $HCl =$ etwa 1000 Milliäquivalent, an welcher Stelle das Minimum durchlaufen wird) und weist ebenda auf eine Anomalie hin.

Für N und $\frac{\partial N}{\partial C}$ usw. gilt mutatis mutandis unter Beachtung der notwendigen Vertauschung der betreffenden Vorzeichen das Gleiche.

[1]) v. Ende, loc. cit.

Inwieweit für praktische Zwecke etwa Funktionen mit erst bei sehr grossem C liegenden Minima bzw. Maxima noch als analytisch brauchbar zugelassen werden können, muss erst besonders untersucht werden.

Für die analytische Form von $\Phi = 0$ ergeben sich aus obigen Bemerkungen folgende Anhaltspunkte:

Normales Verhalten des Bodenkörpers in bezug auf beide Ionen fordert, dass $\Phi = 0$ die beiden Ebenen

$$C_1 - N - \Omega_1 = 0$$
$$C_2 - N - \Omega_2 = 0$$

zu Asymptoten hat. Die einfachste Funktion, die dieser Bedingung genügt, würde lauten:

$$\Phi \equiv (C_1 - N - \Omega_1)(C_2 - N - \Omega_2) - \text{konst.} = 0 \qquad \text{(I)}$$

oder allgemeiner:

$$\left.\begin{aligned}\Phi \equiv (C_1 - N - \Omega_1)(C_2 - N - \Omega_2) F(N, C_1, C_2, \varkappa \ldots \Omega_1, \Omega_2) \\ + f^1(N, C_1, C_2, \varkappa \ldots \Omega_1, \Omega_2) - \text{konst.} = 0\end{aligned}\right\} \qquad \text{(II)}$$

wo, wenn f^1 in den Variablen N, C_1, C_2 vom ersten Grade ist, F mindestens vom zweiten Grade sein muss.

Falls der Bodenkörper binär zerfällt und seine beiden Zerfallsprodukte einzeln und unabhängig voneinander beständig sind, wie beispielsweise bei dem von Behrend[1]) untersuchten Anthracenpikrinsäuregleichgewicht, genügt ohne Zweifel schon die einfache Funktion für die Darstellung der Verhältnisse. Man hat lediglich $\Omega_1 = \Omega_2$ gleich der Menge des undissoziierten Bodenkörpers und konst. $= L$ gleich dem Löslichkeitsprodukt desselben zu setzen. Sind die Zerfallsprodukte des Bodenkörpers jedoch Ionen, so kann die Beziehung (I)

$$(C - N - \Omega)(C_2 - N - \Omega) - L = 0$$

oder auch die folgende komplizierteren Bodenkörpern $A_m R_n$ entsprechende

$$(C_1 - N - \Omega)^m (C_2 - N - \Omega)^n - k \cdot L = 0^2) \quad L = \frac{\vartheta_0^{m+n}}{m^n \cdot n^m} \qquad \text{(Ia)}$$

nicht genügen, wie sofort aus folgender Überlegung hervorgeht.

Da die zuerst gegebene einfache Funktion gegen Koordinatentranslationen, die unter gleichzeitiger Verkürzung aller drei Achsen um C_3 erfolgen, invariant ist, also mithin den Einfluss ionenfremden Neutral-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 183 (1894).

[2]) Der Faktor $k = m^n n^m$ ist durch die Umrechnung der Molkonzentrationen, die für L in der Regel zugrunde gelegt werden, in Äquivalenzkonzentrationen bedingt.

salzes auf die Löslichkeit des Bodenkörpers nicht wiedergibt, kann nur die kompliziertere Form (II) in Frage kommen. Das im folgenden Abschnitt gegebene Beispiel wird zeigen, dass $\Phi = 0$ unter den einfachsten Voraussetzungen vom sechsten Grade wird.

c) Algebraisch durchgeführtes Beispiel.

Für die rechnerische Auswertung sei ein einfaches Reaktionsschema zweier binärer Salze zugrunde gelegt:

$$\underset{\text{gelöst}}{\overset{C_1}{AS}} + \underset{\text{gelöst}}{\overset{C_2}{BR}} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{\overset{N}{AR}} + \underset{\text{gelöst}}{\overset{C_3}{BS}}.$$

Für jedes der vier beteiligten Salze sei das Massenwirkungsgesetz in der einfachsten, einkonstantigen[1]) Form angesetzt.

$$\frac{\widehat{AS}}{A^+ \cdot S^-} = \alpha, \quad \frac{\widehat{BR}}{B^+ \cdot R^-} = \beta, \quad \frac{\widehat{BS}}{B^+ \cdot S^-} = \gamma, \quad \frac{\widehat{AR}}{A^+ \cdot R^-} = \varkappa\,^2).$$

Ferner sei das Nernst-Noyessche Gesetz vorausgesetzt, welches die Beziehung liefert:

$$A^+ \cdot R^- = L \ (= \text{Löslichkeitsprodukt})$$

oder auch

$$\widehat{AR} = \Omega\,^3).$$

Die Konzentrationsbeziehungen liefern die vier Gleichungen:

$$\begin{aligned} A^+ + \widehat{AS} + \widehat{AR} + N &= C_1 \\ R^- + \widehat{BR} + \widehat{AR} + N &= C_2 \\ B^+ + \widehat{BR} + \widehat{BS} &= C_2 + C_3 \\ S^- + \widehat{AS} + \widehat{BS} &= C_1 + C_3. \end{aligned}$$

Man hat also neun Gleichungen mit acht unbekannten Grössen

$$(A^+,\ B^+ \ldots \widehat{BS}),$$

---

[1]) Einkonstantig ist hier und im folgenden stets gebraucht im Gegensatz zu den mehrkonstantigen Schemata, wie sie Drucker beispielsweise für das Lithiumchlorid formuliert [vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie **19** (1913) 803].

[2]) Zur Vereinfachung der Schreibweise sind die für die Konzentrationsbezeichnung üblichen Klammern bei $[AS]$ usw. weggelassen. Um Verwechslungen von $[A^+] \cdot [R^-] = A^+ \cdot R^-$ mit $[AR] = \widehat{AR}$ usw. zu vermeiden, ist zur Kenntlichmachung des undiss. Anteils ein Bogen übergeschrieben.

[3]) Zur Vereinfachung der Rechnung werden hier beide Zeichen L und Ω nebeneinander gebraucht. Zufolge der Beziehung $\varkappa L = \Omega$ kann man nach Belieben die eine oder andere jederzeit eliminieren.

die nur dann miteinander verträglich sind, wenn zwischen den Koeffizienten eine Beziehung $D = 0$ besteht, welche eben die gesuchte Funktion $\Phi = 0$ darstellt. Das System reduziert sich leicht auf die folgenden fünf quadratischen Gleichungen mit den vier Unbekannten

$$A^+,\ B^+,\ R^-\ \text{und}\ S^-:$$

$$A^+ \cdot R^- - L = 0,$$
$$\alpha \cdot A^+ \cdot S^- + A^+ - (C_1 - N - \Omega) = 0,$$
$$\beta \cdot B^+ \cdot R^- + R^- - (C_2 - N - \Omega) = 0,$$
$$\gamma \cdot B^+ \cdot S^- - A^+ + S^- - (C_3 + N + \Omega) = 0,$$
$$\gamma \cdot B^+ \cdot S^- + B^+ - R^- - (C_3 + N + \Omega) = 0\ ^1).$$

Schreibt man an Stelle von $A^+ \cdot S^-$ usw. unter Weglassung der Ladungsbezeichnungen und Malzeichen einfach AS, setzt die Unbekannten (bzw. deren Produkte) AR, AS..., A... zum Zwecke der besseren Übersichtlichkeit über die betreffenden Spalten des Schemas, so dass letzteres nur noch die Koeffizienten enthält, und führt schliesslich die nebenstehenden Abkürzungen $C_1 - N - \Omega = m$ usw. ein, so gewinnt das Gleichungssystem die folgende Gestalt:

AR	AS	BR	BS	A	B	R	S	1
1								$-L$
	α			1				$-m$
		β				1		$-w$
			γ	-1			1	$-p$
			γ		1	-1		$-p$

$$m = C_1 - N - \Omega,$$
$$w = C_2 - N - \Omega,$$
$$p = C_3 + N + \Omega.$$

---

[1]) An Stelle der letzten Gleichung könnte ebenso gut die Elektroneutralitätsgleichung $A^+ + B^+ - R^- - S = 0$ eingeführt werden, die sich durch Subtraktion der vierten Gleichung von der fünften sofort ergibt; der obigen ist aus Symmetriegründen der Vorzug gegeben.

Die Elimination der noch übrigen vier sämtlich auch quadratisch auftretenden Unbekannten geschieht zweckmässig nach der Cayleyschen Methode. Ihr Wesen besteht darin, dass man die Grundgleichungen mit geeigneten Potenzen der Unbekannten multipliziert, bis man eine genügende Anzahl von Gleichungen erhält, um die als selbständige lineare Unbekannte betrachteten Potenzen bzw. Potenzprodukte zu eliminieren. Einzelheiten vgl. Originalarbeit bzw. Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften I 1, S. 262. Im vorliegenden Falle ergibt sich das nachstehende 20-reihige Schema, in welches der zuletzt gewählten Schreibweise entsprechend, gleichfalls nur die Koeffizienten eingetragen sind, während die Unbekannten $AB^2RS \ldots S$ über das Schema geschrieben sind:

$\Phi \equiv D \equiv$

AB^2RS	$ABRS^2$	$ABRS$	B^2S	BS^2	ABR	ABS	ARS	BRS	AB	AR	AS	BR	BS	RS	A	B	R	S	–	
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	$-L$	
.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	$-L$	.	
.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	$-L$	.	.	
.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	$-L$	.	.	.	.	.	.	
.	1	.	.	$-L$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
1	.	.	$-L$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	α	.	.	.	1	.	.	.	$-m$	
.	.	.	.	.	.	.	α	.	.	1	.	.	.	.	.	.	$-m$	.	.	
.	.	.	.	.	.	α	.	.	1	.	.	.	.	.	.	$-m$	.	.	.	
.	.	α	.	.	1	.	.	.	.	.	.	$-m$	.	.	.	.	.	.	.	
.	α	1	.	.	.	.	.	$-m$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	$=0$
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	γ	.	-1	.	.	1	$-p$	
.	.	.	.	.	.	.	.	γ	.	-1	.	.	.	1	.	.	$-p$	.	.	
.	.	.	γ	.	.	.	.	.	-1	.	.	.	1	.	.	$-p$	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	β	.	.	.	.	1	.	$-w$	
.	.	.	.	.	.	.	.	β	.	.	.	.	.	1	.	.	.	$-w$	.	
.	.	.	.	.	β	.	.	.	.	1	.	.	.	.	$-w$	.	.	.	.	
.	.	β	.	.	.	.	1	.	.	$-w$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
β	.	1	.	.	.	$-w$	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	γ	.	.	1	-1	.	$-p$	
.	.	.	.	γ	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	-1	.	.	$-p$	.	
.	.	.	.	.	.	.	γ	.	.	1	-1	.	.	.	$-p$	.	.	.	.	

Die erste Gleichung $AR - L = 0$ tritt darin beispielsweise sechsmal auf, mit den Faktoren 1, S, B, BS, BS^2 und B^2S multipliziert, die zweite $\alpha AS + A - m = 0$ fünfmal mit den Faktoren 1, R, B, BR und BRS multipliziert usw. Im ganzen enthält das Schema 20 in bezug auf die neuen Unbekannten lineare, unabhängige[1]) und nicht homogene Gleichungen (zwei weitere werden überzählig lediglich aus Symmetriegründen mitgeführt), die zur Elimination der 19 linearen Unbekannten $\underset{1}{AB^2RS}$, $\underset{2}{ABRS^2}$ ... $\underset{18}{R}$ und $\underset{19}{S}$ aus den $(22 - 2 =) 20$ nicht homogenen Gleichungen hinreichen bzw. das System überbestimmen. Die Bedingung des gleichzeitigen Bestehens der obigen fünf quadratischen Gleichungen ist also identisch mit der Bedingung des Verschwindens der obenstehenden 20reihigen Matrix. Die Bedingung $D = 0$ liefert somit die gesuchte Beziehung

$$\Phi\,(N,\ C_1,\ C_2,\ C_3,\ \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \varkappa,\ L \text{ bzw. } \Omega) = 0.$$

Das Auswerten, was nach den bekannten Regeln des Rechnens mit Determinanten geschieht, ergibt:

$$\Phi \equiv \begin{bmatrix} \alpha\gamma m w^2 + \alpha\beta\gamma m w L + \beta(\gamma - \alpha) w L + \alpha\beta(\gamma - \alpha) L^2 \\ - \alpha^2\beta\ \ w p L - \alpha^2\beta^2 p L^2 \end{bmatrix}$$
$$\cdot \begin{bmatrix} \beta\gamma m^2 w + \alpha\beta\gamma m w L + \alpha(\gamma - \beta) m L + \alpha\beta(\gamma - \beta) L^2 \\ - \alpha\beta^2\ \ m p L - \alpha^2\beta^2 p L^2 \end{bmatrix}$$
$$- L\,[(\alpha\gamma + \beta\gamma - \alpha\beta) m w + \alpha\beta\gamma(m + w) L + \alpha^2\beta^2 L^2]^2 = 0.$$

$$\left|\begin{array}{l} m = C_1 - N - \Omega \\ w = C_2 - N - \Omega \\ p = C_3 + N + \Omega. \end{array}\right.$$

Man sieht, dass trotz der obigen einfachen Voraussetzungen die Beziehung ziemlich kompliziert ist. Die Vertauschbarkeit der beiden

[1]) Das „unabhängig" kann hier selbstverständlich nur die Bedeutung haben, dass der Rang der Matrix nicht niedriger sein darf als die Zahl der neuen linearen Unbekannten. Eine beliebige Gleichung des Systems, etwa die 20. darf also hinsichtlich der neuen linearen Unbekannten nicht etwa durch blosse Addition oder Subtraktion irgendwie aus den lediglich mit Konstanten multiplizierten 19 übrigen Gleichungen gewonnen werden können, was $D \equiv 0$ zur Folge haben würde. Der triviale Fall $D \equiv 0$ weist in der Regel auf die Notwendigkeit einer Erweiterung des Systems hin, was meist nur durch Erhöhung des Grades des Gleichungssystems in bezug auf die ursprünglichen Unbekannten erreicht werden kann, also durch Hinzunahme einer weiteren Anzahl von Gleichungen, indem man die Ausgangsgleichungen mit noch anderen, meist höheren Potenzen oder Potenzprodukten der ursprünglichen Unbekannten multipliziert.

Salze AS und BR und die Symmetrie der Ionen in bezug auf den Formeltyp des Bodenkörpers spiegelt sich in der in bezug auf α und m einerseits und β und w andererseits vorhandenen Symmetrie wieder.

Die oben aus allgemeinen Voraussetzungen geforderten Eigenschaften der Funktion sind infolge der speziellen Voraussetzungen sämtlich erfüllt. Die Glieder mit p, welche bei einer Koordinatentranslation unter gleichzeitiger Verkürzung der drei Koordinatenachsen um dieselbe konstante Grösse im Gegensatz zu allen nur m und w enthaltenden Gliedern nicht invariant bleiben, tragen dem Einflusse ionenfremden Neutralsalzes Rechnung. Für

$$C_1 = C_2 = C_3 = 0$$

liefert $\Phi = 0$ richtig:

$$-N = \sqrt{L} + \Omega$$

welcher Wert, wie man leicht aus den Voraussetzungen entnimmt, gleich Θ_0, der Löslichkeit des Salzes AR in reinem Wasser ist:

$$-N = \sqrt{L} + \Omega = \Theta_0.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für N überzeugt man sich leicht von der Richtigkeit dieser Wurzel.

Eine Auflösung von $\Phi = 0$ nach N ist wegen des hohen Grades allgemein nicht möglich. Dagegen sind einige der oben entwickelten Spezialfunktionen von wesentlich einfacherer Form, so dass sie an dieser Stelle wenigstens noch mitgeteilt werden sollen.

Für $C_1 = 0$ lässt $\Phi = 0$ einen chemisch bedeutungslosen Faktor dritten Grades abspalten, (welcher der Bedingung

$$-N = \sqrt{L} + \Omega$$

für $C_2 = 0$ nicht genügt). Es bleibt

$$\varphi_2 \equiv m_0^2 w + \beta m_0^2 L - m_0 L - \beta L^2 = 0,$$

worin

$$m_0 = -N - \Omega$$

und

$$w = C_2 - N - \Omega$$

zu setzen ist. Setzt man

$$-N - \Omega = \vartheta,$$

so erhält man nach einer leichten Umformung φ_2 in der übersichtlichen Form:

$$\varphi_2 \equiv (\vartheta^2 - L)(\vartheta + \beta L) + C_2 \vartheta^2 = 0.$$

Durch Vertauschen der Salzpaare bzw. durch Nullsetzen von C_2

in $\Phi = 0$ erhält man analog:

$$\varphi_1 \equiv (\vartheta^2 - L)(\vartheta + \alpha L) + C_1 \vartheta^2 = 0.$$

Die Bedeutung von ϑ ergibt sich leicht aus der Beziehung:

$$-N - \Omega = \Theta - \Omega = \vartheta$$

also

$$\Theta = \vartheta + \Omega.$$

Sofern die Auflösung in reinem Lösungsmittel geschieht, ist $\vartheta = \vartheta_0$ gleich dem ionisierten Anteil des Bodenkörpers, für L kann demnach auch ϑ_0^2 geschrieben werden.

Um noch eine Vorstellung zu geben von der speziellen Form von $\chi = 0$, welche in der obigen $\Phi = 0$ enthalten ist, sei der Sonderfall $\alpha = \beta$ behandelt, also Gleichheit der Dissoziationskonstanten der beiden reagierenden Salze angenommen (über $\varkappa$ und γ wird also keine weitere Voraussetzung eingeführt).

Um $\chi(N, C) = 0$ zu erhalten, setzt man entweder

$$C_1 = C_2 = C \quad \text{und} \quad C_3 = 0$$

oder

$$C_1 = C_2 = 0 \quad \text{und} \quad C_3 = C.$$

Hierdurch wird $m = w$ und $\Phi = 0$ lässt sich, wie leicht zu übersehen, in zwei Funktionen dritten Grades spalten, von denen die erste chemisch bedeutungsvolle noch den Faktor

$$\alpha(m + \alpha L),$$

der gleichfalls ohne chemische Bedeutung ist, abspalten lässt. Unter Einführung von

$$\vartheta = -N - \Omega$$

erhält man nach einer leichten Umformung $\chi = 0$ in der einfachen Gestalt:

$$\chi_{\alpha=\beta} \equiv \gamma(\vartheta - \sqrt{L})^2 + \alpha\sqrt{L}(\vartheta - \sqrt{L})(1 + \alpha\sqrt{L}) - \alpha^2 CL = 0,$$

wo für $\sqrt{L}$ wie bereits hervorgehoben, ϑ_0 geschrieben werden kann. Das ist die Gleichung einer auf einen ihrer Durchmesser als Achse bezogenen Parabel.

Auf Mitteilung weiterer Spezialfunktionen muss an dieser Stelle um so mehr verzichtet werden, als auf eine auch nur einigermassen vollständige Diskussion selbst der beiden obigen einfachen Spezialfälle hier noch nicht eingegangen werden kann[1]).

---

[1]) Eine eingehende Diskussion selbst der oben abgeleiteten algebraischen Funktionen kann an dieser Stelle um so leichter übergangen werden, als eine derartige Erörterung ihre wahre Bedeutung doch erst dann erhält, wenn andere, unter veränderten Voraus-

Es kam hier lediglich darauf an zu zeigen, dass, sobald spezielle Voraussetzungen eingeführt werden, die Abhängigkeitsbeziehung zwischen N, C und C stets in mathematisch exakter Weise auch gewonnen werden kann, und ferner, dass die Form der erhaltenen Funktionen, obwohl sie nicht ganz einfacher Natur sind, in sehr vielen Fällen durchaus diskutabel ist. Erwähnt sei noch, dass die Reduktion

$A \cdot R = L$

$\frac{A \cdot R}{\widehat{AR}} = \varkappa \qquad \frac{B \cdot R}{\widehat{BR}} = \beta$

$\widehat{AR} = \Omega$

$A + \widehat{AR} = \Theta$

$R + \widehat{AR} + \widehat{BR} = C_2 + \Theta$

$B + \widehat{BR} - C_2 = 0$

$A \cdot R - L = 0$

$A - m_0 = 0$

$\beta B \cdot R + R - w = 0$

$\beta B \cdot R + B - C_2 = 0$

$\varphi_2 \equiv$

$A \cdot B \cdot R$	$A \cdot R$	$A \cdot B$	$B \cdot R$	A	B	R	1	
	1						$-L$	
1					$-L$			
				1			$-m_0$	
		1			$-m_0$			
	1					$-m_0$		
1			$-m_0$					
			β			1	$-w$	
β	1			$-w$				
			β		1		$-c_2$	
β		1		$-c_2$				

$= 0$

$\Theta = -N$

$\Theta - \Omega = m_0$

$C_2 + \Theta - \Omega = w$

$\varphi_2 \equiv$

βL	$L - m_0 w$
m_0	$m_0^2 - L$

$= 0$

$$\varphi_2 \equiv m_0^2 w + \beta m_0^2 L - m_0 L - \beta L^2 = 0$$

setzungen abgeleitete Funktionen zum Vergleich herangezogen werden, was erst in einer späteren Arbeit geschehen kann. Es wird dann vor allem auch eine eingehende Diskussion der beiden oben vorausgesetzten Fundamentalgesetze und deren Umgestaltung bzw. Verallgemeinerung bei Berücksichtigung von Doppel- und Komplexmolekülen bzw. -ionen vorausgeschickt werden, was ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

des allgemeinen Problems auf Teilprobleme analytisch einen doppelten Vorteil bringt. Einerseits genügt es an Stelle der stets komplizierter aufgebauten Funktionen $\Phi = 0$, die in der Regel wesentlich einfacher gestalteten φ, χ, ψ usw. zu untersuchen. Andererseits können diese letzteren sehr oft aus wesentlich einfacheren Schemata gewonnen werden, so beispielsweise die oben gegebene $\varphi_2 = 0$ aus einer nur achtreihigen Matrix (s. S. 47).

III. Experimenteller Teil:

a) Vorversuche.

Ziel.

Das Ziel der im folgenden beschriebenen Vorversuche, deren wichtigste Ergebnisse schon im II. Teile mitgeteilt worden sind, war ein doppeltes. Einerseits sollte ein orientierender Überblick über die Gestaltung des bei einem bestimmten Salzpaare zu erwartenden Gleichgewichtsfeldes gewonnen werden.

Andererseits kam es vor allem auch darauf an, die Schärfe und Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen zu studieren.

Ausführung.

In bezug auf die Wahl von Natriumacetat und Silbernitrat als reagierendes Salzpaar waren im wesentlichen die gleichen Gesichtspunkte massgebend, wie bei den weiter unten mitzuteilenden Hauptversuchen. Es sei daher in diesem Punkte auf jenen Teil der Arbeit verwiesen. Über die Reinigung der benutzten Salze und die Analyse der Lösungen ist gleichfalls an jener Stelle das erforderliche gesagt. Die Ausführung der ersten drei Versuche entsprach der Absicht, den bei analytischen oder präparativen Fällungen üblichen Bedingungen nach Möglichkeit nahe zu kommen.

Geeignete Volumina genau analysierter etwa 0·15 bis 1·5 norm. *Na* acet.-Lösungen wurden mittels ausgewogener Pipetten in ebenfalls ausgewogene Messkolben von 250 ccm gegeben und hierauf das Fällungsmittel $AgNO_3$ zupipettiert. Bei der Vereinigung fand reichliche Niederschlagsbildung statt. Die Kölbchen wurden sodann mit Leitfähigkeitswasser, welches auch zur Bereitung der Lösungen gedient hatte, auf Marke gefüllt, wobei, um die Markeneinstellung nicht zu verwischen, ein Aufwirbeln des Niederschlages nach Möglichkeit vermieden wurde. Nachdem die Kölbchen mehrmals mit der Hand lebhaft durch-

geschüttelt worden waren, wurden sie in einen Thermostaten von 24·5° C. eingehängt. Von Zeit zu Zeit wurde durchgeschüttelt und nach drei bzw. acht Tagen wurden Analysenproben entnommen, die innerhalb der Versuchsfehler Übereinstimmung ergaben. Die Entnahme geschah mit Pipetten, denen ein mit Watte beschicktes Filterröhrchen vorgeschaltet war. Der Bodenkörper setzte sich in der Regel so gut ab, dass sich besondere Vorsichtsmassregeln beim Filtrieren hier nicht nötig machten. Sofern nur vor der Entnahme etwa 1—2 Stunden zum Absitzen Zeit gelassen worden war, waren die Filtrate vollkommen klar. Das Ansaugen der Lösungen geschah mit der Wasserstrahlpumpe. Die Analyse der Lösungen wurde durch Austitrieren des *Ag* nach der Volhardschen Methode vorgenommen. Die betreffenden Zahlenwerte sind im Teil IIIc wiedergegeben, wo sie in die Versuchsreihen V. R. 1, V. R. 3 und V. R. 4 eingereiht sind (s. S. 70 u. 71).

Schärfe der Gleichgewichtseinstellungen.

Bei der letzten Reihe, bei welcher die zunächst gebildeten Niederschlagsmengen nach dem Auffüllen der Kölbchen mit Wasser und nach dem Umschütteln völlig oder bis auf einen kleinen Rest wieder verschwunden waren, zeigten sich merkliche Unsicherheiten in den *N*-Werten, die nach mehrtägigem Belassen im Thermostaten und weiterem häufigem Umschütteln sich nicht merklich änderten. Diese Abweichungen wurden daher zunächst auf Addition zufälliger Fehler bei den vorliegenden Differenzbestimmungen zurückgeführt. Die folgende, unter Vertauschung der beiden Salze durchgeführte Reihe beabsichtigte dieses letzte Moment auszuschalten. Gleichzeitig wurden, um nach Möglichkeit ein unnötiges Entfernen vom Gleichgewichtszustande von vornherein zu vermeiden, die abpipettierten Lösungen in den Kölbchen vor Zugabe des Fällungsmittels weitgehend mit Wasser verdünnt, so dass nach Zugabe des letzteren nur noch wenige ccm aufgefüllt zu werden brauchten. Die erhaltenen Ergebnisse siehe Teil IIIc unter Versuchsreihe V. R. 8 (s. S. 73), K. 5.

Bei dem zweiten Kölbchen trat die Ausfällung erst im Laufe eines Tages ein, bei dem ersten war selbst nach einigen Tagen eine Abscheidung nicht zu bemerken. Dieses Kölbchen wurde infolgedessen aus dem Bade herausgenommen und erst wieder eingehängt, als nach erfolgter Unterkühlung eine grössere Menge sehr feinnadligen Niederschlags sich gebildet hatte, die dann auch im Wärmebade trotz lebhaften Umschüttelns nicht wieder zum völligen Verschwinden zu bringen war. Dieser Versuch deutete, ebenso wie der vorhergehende,

darauf hin, dass die Menge des gebildeten Niederschlages und der Grad der Übersättigung einen recht merklichen Einfluss auf die Schärfe und Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen ausübten.

Bei dem folgenden Versuche K. 4 (vgl. Teil IIIc, V. R. 6, S. 72) wurden infolgedessen die Kölbchen teils „von oben", teils „von unten" her eingestellt. Zwei Kölbchen 6a und 6b waren mit identischen Lösungen beschickt, die Fällungen wurden in der bei den ersten Versuchen angewandten Weise dadurch hervorgerufen, dass zunächst die unverdünnten Lösungen der beiden Salze zusammengegeben wurden und erst nach deren Durchmischen auf Marke aufgefüllt wurde. Die von unten einzustellenden Kölbchen blieben nach Durchschütteln über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Die von oben einzustellenden wurden unmittelbar nach dem Auffüllen unter Durchschütteln etwa anderthalb Stunden in ein Bad von etwa 50° C. gebracht, wobei sichtliche Mengen von Niederschlag aufgelöst wurden, und alsdann in den Thermostaten von 24·5° C. eingehängt. Nachdem die Kölbchen Gleichgewichtstemperatur angenommen hatten, wurde in beiden Fällen lebhaft durchgeschüttelt. Die graphische Wiedergabe dieser Versuchsreihe zeigt, dass die Gleichgewichtseinstellungen von beiden Seiten gleich sicher erreicht wurden. (Siehe Fig. 4, V. R. 6).

Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen.

Für die beiden identisch beschickten Kölbchen sind die verschiedenen Zeitpunkten entsprechenden Titrationsergebnisse in ccm Rhodanlösung ($T = 19795$) in folgender Tabelle nebeneinander gestellt.

(Die entnommenen Proben betrugen 25·028 ± 0·003 ccm)

Zeit in Stunden	übersättigt	untersättigt
18	24·87	24·79
42	24·86	24·82
66	24·86	24·80
∞	24·85	24·85

Der Vergleich zeigt, dass bei der Einstellung von oben her schon nach 18 Stunden das Endgleichgewicht nahe erreicht ist, während die Einstellung von unten her innerhalb des letzten Viertelprozentes etwas langsamer zu erfolgen scheint. Die Deutung dieser Tatsache ist ohne Zweifel die, dass bei der Auflösung von Bodenkörper die feinsten Partikelchen zuerst verschwinden und dass bei mehrstündigem

Stehen der Niederschlag immer gröber kristallin wird, (wie man leicht auch an der Geschwindigkeit des Absitzens erkennt), wodurch der Austausch zwischen Lösung und Bodenkörper merklich erschwert wird. Die beiden Versuche sind also in dieser Hinsicht nicht ganz streng vergleichbar.

Wie stark der Einfluss der Korngrösse des Bodenkörpers auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist, zeigt insbesondere der folgende Versuch: Reines *Ag* acet. wurde grosskristallin wie es durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhalten war, in zwei Kölbchen gegeben, das eine mit kaltem, das andere mit heissem Wasser

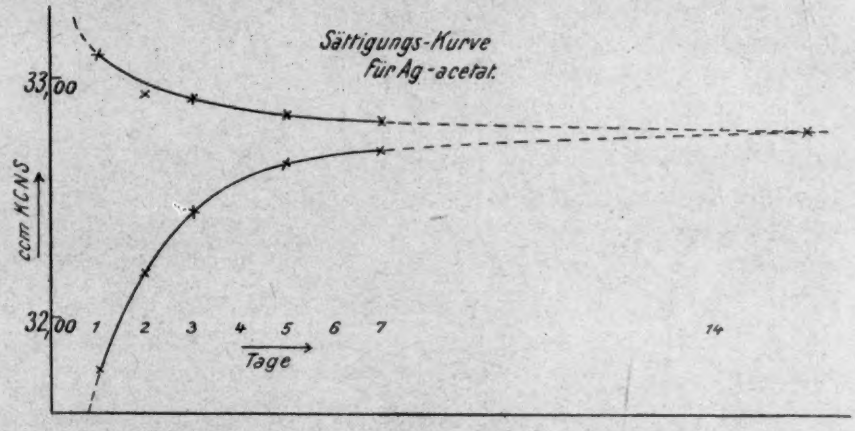


Fig. 2.

beschickt, und das letztere etwa 1 Stunde unter Umschütteln bei etwa 50° C. gehalten. Die Kölbchen wurden sodann in den Thermostaten eingehängt und in gleicher Weise wie die bei dem letzten Versuche behandelt. Die Tabelle (s. S. 52) zeigt die für Proben von je 25 ccm verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung.

Man sieht, dass unter diesen Umständen die Einstellung nahe soviel Tage braucht, wie unter obigen Bedingungen Stunden (s. Fig. 2).

Einfluss der Vorbehandlung des Bodenkörpers.

Aus obigen Versuchen geht somit unzweifelhaft hervor, dass der unmittelbar in der Lösung aus mässiger oder starker Übersättigung momentan erzeugte Bodenkörper wesentlich reaktionsfähiger ist als ein in festem Zustande zugegebenes Präparat. Als Ursache sind der wesentlich höhere Dispersitätsgrad des ersteren einerseits und seine

$t = 24{\cdot}45°$ C.
Entnommene Titrierprobe $= 25{\cdot}028 \pm 0{\cdot}003$ ccm.
Verbrauch in ccm $KCNS (T = 19795)$.

Zeit der Probeentnahme in Stunden	Untersättigte Lösung: ccm	Übersättigte Lösung: ccm	Δ in ccm
24	31·78	33·10	1·32
48	32·18	32·93	0·75
72	32·45	32·91	0·46
120	32·64	32·83	0·19
168	32·69	32·81	0·13
∞	32·77	32·77	0

wesentlich bessere Benetzbarkeit[1]) andererseits anzusprechen. Versuche mit mechanisch äusserst fein zerriebenem *Ag* acet. bestätigten diese Ansicht. Sofern die mechanische Zerkleinerung soweit getrieben und die portionsweise, unter lebhaftem Durchschütteln erfolgte Zugabe kleiner Mengen von festem *Ag* acet. so lange fortgesetzt worden war, bis nach dem letzten Umschütteln die Lösung durch schwebende Teilchen des Bodenkörpers nach etwa 1 Stunde noch deutlich getrübt war, geschah die Einstellung auch in diesem Falle wesentlich rascher[2]) (in 2—3 Tagen) ohne jedoch die Einstellungsgeschwindigkeit der eigentlichen Fällungsreaktionen erreichen zu können (die unter besonders günstigen Umständen nur 2—3 Stunden betrug).

In diesem Zusammenhange sei auf einige Beobachtungen hingewiesen, die sich auf die Zersetzlichkeit von festem *Ag* acet. als Bodenkörper beziehen, welche z. B. Nernst[3]) veranlasst hat, seinen mit diesem Salze angestellten Versuchen eine geringere Zuverlässigkeit zuzuschreiben.

Es wurde auch in dieser Arbeit beobachtet, dass festes *Ag* acet. in Berührung mit wässerigen Lösungen sich in fortschreitendem Masse schwärzte, namentlich wenn die Temperatur wie beispielsweise zum

---

[1]) Lufthäutchen, die bisweilen selbst grössere Partikelchen nicht zu Boden fallen lassen, vielleicht auch Spuren von Fetten, scheinen dabei eine Rolle zu spielen. Die Benetzbarkeit des Bodenkörpers hat vielleicht auch bei den Versuchen von A. A. Noyes und Schwartz loc. cit. mit Silberbenzoat eine wesentliche Rolle gespielt.

[2]) Auf die Bedeutung des Verteilungszustandes der festen Phase (*AgJ*) auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen hat schon Hellwig hingewiesen (Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 164 [1900]).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 378 (1889).

Zwecke des Umkristallisierens längere Zeit in der Nähe des Siedepunktes gehalten wurde. Besonders rasch trat dies dann ein, wenn, offenbar infolge lokaler Überhitzung, nicht in einem Temperaturbade, sondern direkt über freier Flamme erhitzt wurde. — Bei genauer Verfolgung dieser Erscheinung zeigte sich, dass, sofern von sehr reinen Salzen ausgegangen und unnötig hohe Temperatursteigerung vermieden wurde, die Haltbarkeit eine wesentlich grössere war. Es wurde deshalb späterhin bei den Versuchsreihen selbst die Temperatur des Vorwärmebades nicht über 50 bis höchstens 60° C. genommen. Beim Vermischen reiner *Na* acet und $AgNO_3$-Lösungen bzw. $NaNO_3$ und *Ag* acet-Lösungen trat in beiden Arten Versuchsreihen keine Schwärzung des Bodenkörpers ein, obwohl die Versuchsdauer bisweilen 2—3 Wochen überschritt. Bei den Reihen *Ba* acet. + $AgNO_3$ trat beim Vorwärmen im höheren Temperaturbade bei den von oben einzustellenden Kölbchen Schwärzung ein, während in den von unten einzustellenden Kölbchen der Niederschlag sich nicht merklich änderte.

Eine Differenz in den Gleichgewichtseinstellungen wurde nur in einem Falle beobachtet, wo die Menge des gebildeten *Ag* acet.-Niederschlages sehr klein gewesen war und wohl infolgedessen (aus Mangel an unzersetztem Bodenkörper) Sättigung nicht mehr erreicht werden konnte. Diese Differenz verschwand als bei einem neu angesetzten Versuche von vornherein für einen genügenden Überschuss an Bodenkörper Sorge getragen worden war. Bei den Reihen *La* acet. + $AgNO_3$ trat auch bei den nur auf tiefer Temperatur gehaltenen Kölbchen im Verlaufe des ersten Tages eine geringe Schwärzung ein, die allmählich noch weiter zunahm; bei den vorgewärmten war sie von Anfang an sehr stark. Inwieweit dadurch ein Fehler eingegangen sein kann, entzog sich bei diesen letzten Reihen somit der Beurteilung. Bei den mit den entsprechenden Nitraten angesetzten Reihen *Ag* acet. + *Ba*- bzw. *La*-Nitrat war die Störung wesentlich geringer; z. B. war bei der ersteren auch in den vorher auf höhere Temperatur gebrachten Kölbchen der Bodenkörper nicht merklich verändert.

Als Ursache dieser Schwärzung konnte eine Verunreinigung der benutzten Acetatlösungen durch etwas basisches Salz in Frage kommen, dessen Menge bei den für die Hauptversuchsreihen benutzten Lösungen durch Austitrieren mit $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ und Phenolphtalein zu ermitteln versucht wurde (siehe bei den Hauptversuchen unter Analyse der Lösungen S. 61 u. 62).

Das Ergebnis dieser Titration spricht aber viel eher dafür, dass

für diese Erscheinung die Hydrolyse[1]) verantwortlich zn machen ist. Vielleicht spielen, besonders bei höheren Temperaturen auch Spuren von leicht oxydierbaren bzw. reduzierenden organischen Verunreinigungen eine Rolle.

Volumenfehler.

Schliesslich wurden noch durch einige Versuche die Volumenfehler bestimmt, die dadurch eingingen, dass beim Auffüllen auf Marke zum Teil nicht unwesentliche Mengen von Bodenkörper zugegen waren. Das wahre Volumen der Lösungen war infolgedessen immer um das Volumen der ausgefällten Niederschlagsmenge zu klein. Die Fehler wurden in der Weise bestimmt, dass nach Zusammenbringen der reagierenden Salzlösungen das Volumen der Wassermenge bestimmt wurde, die zum Auffüllen auf Marke noch nötig war. Die Differenz zwischen dem wahren, durch Auswägung bekannten Kölbchenvolumen und der Summe jener drei Volumina *Na* acet. + $AgNO_3$ + H_2O ist unten unter Δ wiedergegeben. Dahinter sind die im Gleichgewichtszustand zugehörigen Niederschlagsmengen N sowie die maximal möglichen Nmax. (welche der völligen Ausfällung des in der kleineren Konzentration vorhandenen Salzes entsprechen), angegeben. Die Δ beziehen sich auf ein Gesamtvolumen von 250 ccm, die N bedeuten Milliäquivalent auf ein Liter Lösung.

Δ ccm	N Milliäquivalent	Nmax. Milliäquivalent
+ 0·59	170	200
+ 0·51	155	200
+ 0·25	145	200
+ 0·03	77	100
— 0·08	29	50

Die Volumenfehler betragen also bei den konzentriertesten Lösungen nicht mehr als etwa 2 ‰, während sie bei den verdünnten offenbar innerhalb der sonstigen Versuchsfehler liegen. Berücksichtigt man, dass zum Zwecke der Gleichgewichtsermittlung die Lösungen analysiert wurden und dass diese, wie schon aus den oben mitgeteilten

[1]) Der Hydrolysegrad des *Ag* acet ist neuerdings von Löfmann (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **107**, 259 [1919]) zu 0·2 % bestimmt worden bei 20° und 0·025 — 0·05 norm. Lösungen. Für *Na* acet gibt derselbe Autor 0·006 — 0·016 % für 0·3 — 0·05 norm. Lösungen an. Für *La* acet. gibt Vesterberg (Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 371 [1916]) bei 18° den Hydrolysegrad zu 0·31 % an für 0·2—0·1 norm. Lösungen.

Kurvenskizzen ersichtlich, wesentlich unempfindlicher sind gegen Fehler in der Einstellung des Gesamtvolumens als etwa die Niederschlagsmengen selbst, so ergibt sich, dass durch Vernachlässigung des Volumens des Bodenkörpers hervorgerufene Fehler wesentlich weniger ins Gewicht fallen müssen, als etwa ein Fehler in der Volumenabmessung einer einzelnen Salzlösung. Diese Volumenkorrekturen sind daher bei der Berechnung der unten mitgeteilten Hauptversuche nicht berücksichtigt. Vgl. dazu weiter nachstehende Bemerkungen über Fehler durch Okklusion.

Fehler durch Einschlüsse.

Da nach vorangegangenen Versuchen die Gleichgewichtseinstellung ganz wesentlich rascher erfolgte, sofern der Bodenkörper in der Lösung selbst in genügendem Überschuss durch momentane Ausfällung hervorgerufen worden war, musste darnach gestrebt werden, dieses Moment für die Hauptversuchsreihen so weitgehend wie möglich auszunutzen. Diesem Vorteile stand jedoch der Nachteil gegenüber, dass bei Fällungen aus stärker konzentrierten Lösungen die Gefahr merklicher Fehler durch Einschlüsse nahe gerückt wurde. Ein Urteil über die zu erwartende Fehlergrösse erhält man leicht durch die folgende Betrachtung:

Bezeichnet man die Konzentration der in Frage kommenden Salze $AgNO_3$, *Na* (*Ba* bzw. *La*) acet. und *Na* (*Ba* bzw. *La*) nitrat der Reihe nach mit C_1, C_2 und C_3, und ferner die bei der Analyse direkt bestimmte Grösse $C_1 - N$ mit ε, so lässt sich die betreffende Fehlergrösse darstellen:

$$f = \sum_{n=1}^{n=3} p_n N \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_n},$$

wo p ein Proportionalitätsfaktor ist, der das Verhältnis der betreffenden okkludierten Salzmenge zur gesamten Niederschlagsmenge ausdrückt, N diese Niederschlagsmenge selbst bezeichnet und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_n}$ die betreffende partielle Ableitung von ε nach C_1, C_2 und C_3 bedeutet. p_n wird (sofern Umwachsungserscheinungen die Adsorption überwiegen) im allgemeinen mit wachsendem C_n etwas ansteigen. Ein Blick auf die Kurvenbilder (siehe Fig. 4 u. 5) lehrt folgendes[1]):

[1]) Eine mathematisch strenge Betrachtung dieser Fehlergrösse setzt die vorherige Diskussion vor allem der Funktionen φ und χ voraus, die erst in einer späteren Arbeit gegeben werden kann.

$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2}$ ist immer sehr klein. Es lässt sich zeigen, dass beispielsweise für das Salzpaar $AgNO_3 + Na$ acet. für $0 \leqq C_2 < \infty$ diese Grösse nicht mehr als etwa 0·05 bis 0 beträgt. Dieser Fehler ist somit immer zu vernachlässigen (vgl. R. 33—35, S. 80).

Die beiden Grössen $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1}$ und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2}$ haben, an derselben Stelle genommen, stets entgegengesetzte Vorzeichen, heben sich also immer wenigstens teilweise auf. Die Konzentrationsabhängigkeiten erkennt man aus den beiden folgenden Nebeneinanderstellungen, aus welchen die jeweiligen Grenzwerte bzw. Schwankungsbereiche zu ersehen sind:

$C_1 =$ konst.		$C_2 =$ konst.	
$0 \leqq C_2 < C_1$	$C_2 > C_1$	$0 \leqq C_1 < C_2$	$C_1 > C_2$
$1 >$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2} > 0$	$0 \leqq$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1} \leqq 1$
$0 \leqq$	$N < C_1$	$0 \leqq$	$N < C_2$.

Man erkennt, dass, sofern nicht p_n durch extrem hohe Konzentrationen der C_n sehr gross wird, nur in dem zuletzt vermerkten Falle $C_1 > C_2$, wo beide bzw. alle drei Faktoren des Fehlerproduktes $p_1 N \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1}$ zugleich grössere Werte annehmen, ein grösserer Betrag des Gesamtfehlers zu erwarten ist.

Hieraus ergibt sich, dass in den Reihen Acetat = konst. $AgNO_3$ var. jenseits des Äquivalenzpunktes die Versuchsbedingungen ungünstig werden. Diese Reihen sind daher sämtlich nur wenig über diesen Punkt hinausgeführt worden. Da weiterhin der Fehlereinfluss von $AgNO_3$ grösser ist als ein solcher von Acetat, wurden als konzentrierteste unmittelbar gemischte Lösungen $AgNO_3$ nicht stärker als $\frac{n}{2}$ und Acetat nicht stärker als $\frac{n}{1}$ verwendet. Diese Grenze wurde nur in den beiden Reihen V. R. 5 (s. Teil III c): $AgNO_3$ = konst. = 200 Milliäquivalent und V. R. 7: $AgNO_3$ = konst. = 50 Milliäquivalent, *Na* acet. var. überschritten, wo eine etwa $\frac{2}{1}$ norm. *Na* acet.-Lösung als Ausgangslösung benutzt und mit 0·5 norm. $AgNO_3$ unmittelbar gemischt wurde. Die erste dieser beiden Reihen, welche den grösseren Fehlereinfluss zeigen müsste, ist unten ausführlich wiedergegeben (s. Seite 65, V. R. 5a).

Aus den Versuchsreihen selbst ergaben sich späterhin für die Beurteilung dieser Fehlerquelle noch folgende Anhaltspunkte:

Obgleich bei dem Vorwärmen zum Zwecke der Einstellung von oben her in den betreffenden Kölbchen ganz erhebliche Mengen des ursprünglich gebildeten Niederschlages vorübergehend mehr aufgelöst wurden, als bei den nur von unten eingestellten Kölbchen, sind die Differenzen zwischen beiden Endeinstellungen nicht grösser als in anderen Reihen. Nur einige vorzeitig entnommene Proben, welche für die übersättigte Lösung kleinere Werte gaben als für die untersättigte, scheinen diesen Einfluss anzudeuten. (Dieser Fall kehrt in anderen Reihen nur vereinzelt bei den höchsten Konzentrationen an beiden Salzen wieder, vgl. V. R. 12a, Nr. 5, Seite 67.) Infolge der hohen Löslichkeit der beiden reagierenden Salze und der ohne Zweifel sehr weitgehenden Umkristallisation des ursprünglich gebildeten Niederschlages während der 8 bis 14tägigen Einstellungszeit ist dieser Fehlereinfluss anscheinend von vornherein nicht sehr gross bzw. verschwindet wenigstens zum Teil wieder im Laufe der Zeit.

Eine besondere durch Okklusion verursachte Schwierigkeit ergab sich bei der Silbertitration nach Volhard in dem Falle, wo gleichzeitig *Ba*-Salze zugegen waren, weil dann auf Zusatz der als Indikator zugegebenen Eisenalaunlösung Fällungen von $BaSO_4$ auftraten, die merkliche Mengen *Ag* einschlossen. Die ersten Titrationsergebnisse waren infolgedessen zunächst sehr stark schwankend, wie folgende Tabelle zeigt; die Zahlen bedeuten ccm Rhodanlösung auf 25 ccm Probelösung:

Einst. a. übers. Lösung		Einst. a. unters. Lösung	
25·92		25·95	
25·31		25·67	
25·78		25·52	
25·96	25·97	26·08	26·00
25·98		25·89	
		26·02	

Die Unsicherheit wurde, wie die letzten 5 Zahlen zeigen, ganz wesentlich geringer, wenn die *Ag*-Lösung vorher sehr stark salpetersauer gemacht (5—10 ccm HNO_3, $d = 1{\cdot}2$) und auf etwa das drei- bis vierfache Volumen verdünnt worden war, und ferner die Eisenalaunlösung so stark verdünnt und salpetersauer zugegeben wurde, dass die Ausfällung von $BaSO_4$ nicht augenblicklich, sondern erst nach Umschütteln im Verlaufe einer viertel bis halben Minute entstand.

Welche Richtlinien sich sonst aus den oben mitgeteilten Vorversuchen für die bei den Hauptversuchen zu wählenden Versuchsbedingungen ergaben, soll zweckmässig im folgenden im Zusammenhang mit den anderen diesbezüglichen Einzelheiten mitgeteilt werden.

b) Hauptversuche.

Ziel.

Das Ziel der nunmehr zu beschreibenden Hauptversuchsreihen war zunächst eine Ergänzung und Präzisierung des schon durch die Vorversuche teilweise enthüllten Gleichgewichtsfeldes.

Dies geschah teils durch Fortsetzung und Vervollständigung der schon vorhandenen Reihen auch ins negative Gebiet, teils durch Hinzunahme einiger mit besonderer Sorgfalt bei zwei weiteren Konzentrationen durchgeführter Reihen, teils durch Festlegung der im theoretischen Teil hervorgehobenen charakteristischen Kurven.

Weiterhin war die Frage aufzuklären, welche Verschiebungen diese Kurvensysteme erleiden, wenn das gleichzeitig mit dem Bodenkörper durch doppelte Umsetzung entstehende Neutralsalz von vornherein zugegeben wird. Diese Frage bedeutet vom mathematisch-analytischen Standpunkte aus: Welche Verschiebungen erleiden die Spuren der Raumfläche Φ durch die oben schon mehrfach erwähnte Translation des Koordinatenanfangspunktes um C_3 auf allen drei + Achsen bzw. durch die Parallelverschiebung aller Schnittebenen um dieselbe Strecke C_3?

Ins Chemisch-analytische übertragen lautet die Fragestellung: In welcher Weise macht sich die durch jenes Neutralsalz ohne Zweifel begünstigte Gegenreaktion bemerkbar?

Endlich galt es festzustellen, welche Änderung das Gesamtbild erfährt, wenn unter Beibehaltung des gleichen Bodenkörpers der Typ des einen reagierenden Salzes verändert wird. Der Kernpunkt dieser letzten Frage ist der folgende: Fasst man die nachstehenden Reaktionsschemata ins Auge

$$A^{I}S^{I} + B^{I}R^{I} \rightleftarrows A^{I}R^{I} + B^{I}S^{I}$$
$$2\,A^{I}S^{I} + B^{II}R_2^{I} \rightleftarrows 2\,A^{I}R^{I} + B^{II}S_2^{I}$$
$$3\,A^{I}S^{I} + B^{III}R_3^{I} \rightleftarrows 3\,A^{I}R^{I} + B^{III}S_3^{I},$$

bei denen AS und BR wie oben die reagierenden Salze, AR den schwer löslichen Bodenkörper, BS das mitentstehende Neutralsalz und I, II, III die betreffenden Wertigkeiten bezeichnen, so sind ohne Zweifel auch die zugehörigen Massenwirkungsgleichungen und Dissoziations-

schemata völlig verschieden gestaltet. Beispielsweise wird man bei dem Salze $B^{I}R^{I}$ ein mindestens ein-, bei $B^{II}R_2^{I}$ ein mindestens zwei- und bei $B^{III}R_3^{I}$ ein mindestens dreikonstantiges Zerfallsscheme zugrunde legen müssen.

Eine Frage von grösster analytischer Tragweite ist nun die: Ist es notwendig, für jedes dieser Gleichgewichte auch die mathematisch verschiedenen Ansätze zu machen, oder ist es etwa möglich, unter Einführung geeigneter Bruttozerfallskonstanten die Verhältnisse durch denselben mathematischen Ausdruck wiederzugeben und zu beherrschen? Einen Hinweis dieser Art entnimmt man aus der folgenden analytisch wichtigen Erfahrung:

Obwohl ohne Zweifel eine Anzahl von Tatsachen darauf hinweist, dass selbst bei den gewöhnlich für gleich dissoziiert gehaltenen Salzen merkliche Unterschiede in den Dissoziationskonstanten vorhanden sein müssen, ist es doch andererseits eine analytisch allbekannte und zugleich fundamentale Tatsache, dass es in sehr vielen Fällen weitgehend gleichgültig ist, an welches Kation etwa ein quantitativ zu bestimmendes Anion in der Ausgangslösung gebunden ist bzw. welches Anion in dem als Fällungsmittel dienenden Salze an das fällende Kation gebunden ist und umgekehrt (wenigstens sofern man von stark anomalen Salzen und von Effekten mehr physikalischer Natur wie Aussalzwirkungen, Einschlüssen usw. absieht).

Für den rein qualitativen Vergleich hätte es ohne Zweifel genügt, für eine bestimmte Konzentration des zu fällenden Salzes einmal mit, einmal ohne Neutralsalzzusatz und ferner unter Wechsel des Typs des fällenden Salzes die zugehörigen N-Reihen zu ermitteln. Zum Zwecke der quantitativen Auswertung mussten jedoch die charakteristischen Kurven hinzugenommen werden, von denen nur die φ und χ direkt, die ψ hingegen nur indirekt aus den Überschneidungspunkten einer Anzahl N-Kurven mit der Abszissenachse ermittelt werden konnten, was eine bedeutende Erweiterung des Versuchsmaterials erforderte.

Wahl des Bodenkörpers.

Für die experimentelle Bearbeitung wurde ein Salz mittlerer Löslichkeit *Ag* acet. als Bopenkörper gewählt. Von den Gesichtspunkten, die für die Wahl dieses Salzes massgebend waren, sei hervorgehoben, dass nach der Theorie zu erwarten war, dass die zu ermittelnden absoluten und auch gewisse relative Effekte um so kleiner ausfallen würden, je schwerer löslich der Bodenkörper gewählt wurde. Aus der Tatsache ferner, dass zur Ermittlung dieser Effekte analytische

Methoden benutzt werden mussten, bei denen ebenfalls Bodenkörper eine Rolle spielen (*AgCNS*), für welche Effekte der gleichen Art anzunehmen waren, ergab sich die Notwendigkeit, den Unterschied in den Löslichkeiten der beiden Bodenkörper so gross wie möglich zu wählen:

$$\frac{Ag \text{ acet.}}{AgCNS} = \frac{7 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-7}} = \text{etwa } 10^5.$$

Bei noch leichter löslichen Salzen als *Ag* acet. waren schliesslich Abweichungen von den einfachen Gesetzmässigkeiten durch stärkere Anomalien wahrscheinlich. Nach den vorliegenden, von Nernst und Loeb[1]) ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen konnte dieses Salz als normal gelten, wenn auch seine Dissoziationskonstante von vornherein etwas niedriger angenommen werden musste als etwa die des salpetersauren Silbersalzes. Die von Nernst[2]) und Arrhenius[3]) ausgeführten Versuche der Löslichkeitsbeeinflussung durch Ag^+ bzw. $Acet^-$-ion liessen normales Verhalten dieses Bodenkörpers beiden Ionen gegenüber erwarten. Die verhältnismässig nicht unbedeutende Löslichkeit im Verein mit der hohen analytischen Genauigkeit, welche die Volhardsche Silberbestimmung gestattet, liessen hoffen, selbst die eventuell kleinen Effekte, die durch Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten der benutzten Salze bedingt sind, mit einer wesentlich über den Grenzen der analytischen Genauigkeit stehenden Sicherheit ermitteln zu können.

Die Vorversuche enthielten in der Divergenz der durch Vertauschung von $AgNO_3$ und *Na* acet. gewonnenen Kurven schon eine Andeutung in dieser Richtung, die jedoch infolge der bis dahin (bis auf eine Ausnahme) nur einseitigen Erreichung des Gleichgewichtszustandes noch nicht als sicher gestellt gelten konnte.

Vorbereitung der Versuche: Reinigung der benutzten Salze, Analyse der Lösungen.

An Salzen wurden im folgenden ausser Silbernitrat und Silberacetat die Acetate und Nitrate des Natriums, Bariums und Lanthans benutzt, das letztere als stärkste dreiwertige Base[4]). Soweit zugänglich, wurden die im Handel erhältlichen, analysenreinen Präparate verwendet. Wo solche nicht zu beschaffen waren, wurden die Salze durch mehrmaliges Umkristallisieren weitgehend gereinigt. Nur die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 948 (1888). [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

[4]) Vesterberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 371—76 (1916): „Also scheint Lanthanhydroxyd inbezug auf Stärke unter den einwertigen Basen einigermassen mit Ammoniumhydroxyd vergleichbar zu sein."

Versuche mit Lanthan sind infolge der langwierigen Reinigungsmethoden mit Salzen durchgeführt worden, die nicht völlig analysenrein waren. Die Analyse der Lösungen geschah, sofern sie nicht durch Abwägen des reinen getrockneten Salzes möglich war, gewichtsanalytisch durch Doppelbestimmung des Metalles. Natrium wurde als Chlorid und Sulfat, Barium als Karbonat und Sulfat, Lanthan als Oxyd und Sulfat bestimmt. Die abpipettierten Volumina wurden so gewählt, dass die zur Wägung gebrachten Mengen zwischen ein und drei Gramm betrugen. Um wenigstens für jede Art ein Beispiel zur Beurteilung des Reinheitsgrades der benutzten Salze und der erzielten Genauigkeiten zu geben, seien folgende Zahlen mitgeteilt, welche Äquivalente in einem Liter Lösung bedeuten:

Na acet.

Best. als	Na_2SO_4 . .	1·0075[1]
„ „	$NaCl$ . . .	1·0080
	Mittel:	$1·0077 \pm 0·0003$

La acet.

Best. als	La_2O_3 . . .	0·9236
		0·9240
„ „	$La_2(SO_4)_3$ . .	0·9184
	Mittel:	$0·922 \pm 0·002$

Ba acet.

Best. als	$BaSO_4$ . .	0·9985
		0·9982
„ „	$BaCO_3$ . .	0·9995
	Mittel:	$0·9987 \pm 0·0004$

$La(NO_3)_3$

Best. als	La_2O_3	1·621
		1·615
		1·636
„ „	$La_2(SO_4)_3$ . .	1·607
		1·614
	Mittel:	$1·619 \pm 0·005$

Die *Na*- und *Ba*-Bestimmungen geschahen nach bekannten Methoden (*Ba*-Fällung in verdünnter Lösung unter Berücksichtigung der betreffenden Filtrate). Bei den *La*-Bestimmungen wurden die Angaben von Brill[2] befolgt. Benutzt wurde ein elektrischer Ofen mit geeigneten Vorschaltwiderständen. Die für *La* erhaltenen Resultate deuten im Verein mit der nicht rein weissen, sondern rötlichen Färbung des Oxydes darauf hin, dass die *La*-Präparate durch andere Erden mit teilweise höherem Äquivalentgewicht verunreinigt waren.

Bei den Acetaten wurde ferner ein etwaiger Gehalt an basischem Salze durch Titrieren von je 30 ccm der etwa $\frac{n}{1}$ Lösungen mit Barytwasser unter Verwendung von Phenophthalein als Indikator bestimmt. Bei *La* acet. machte sich, um einen scharfen Umschlag zu erzielen, ein vorheriges Ausfällen des *La* notwendig, was durch Zusatz von

[1] Für die Berechnung der Analysendaten wurden die Atomgewichtszahlen von 1918 benutzt (Küster, Log. Rechentafeln, 20. Aufl.)

[2] Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 464 (1905).

neutralem Kaliumoxalat und nachheriges Abfiltrieren des Niederschlages bewirkt wurde.

Na acet. 0·34 ccm: $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ (Mittel a. 2 Titr.)

Ba acet. 0·24 ccm: $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ (Mittel a. 3 Titr.)

La acet. 0·60 ccm: $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ (1 Titr.).

Das Einstellen aller *Ag*-Lösungen, ebenso wie die Analyse der Gleichgewichtslösungen geschah durch Vergleich mit einer etwa $\frac{n}{20}$ *KCNS*- bzw. etwa $\frac{n}{20}$ $AgNO_3$-Standardlösung nach der Volhard-schen Methode. Die beiden letzteren Lösungen waren zunächst gegeneinander austitriert und wurden sodann jede einzeln eingestellt, die *KCNS*-Lösung mittels reinen, nach der Ammoniumformiatmethode von Richards gereinigten Silbers, die $AgNO_3$-Lösung mittels reinen *KCl*, so dass die Titer auf 0·3‰ sicher standen. Dass nur ausgewogene Messgeräte, insbesondere auch nur sorgfältig ausgewogene Büretten benutzt wurden, sei als Selbstverständlichkeit nur erwähnt.

Da die Niederschlagsmenge stets als Differenz zwischen der angewandten und der nach eingetretener Gleichgewichtseinstellung gefundenen *Ag*-Menge sich ergab, waren die Ansprüche an die Titrationsgenauigkeiten je nach dem Verhältnis dieser Differenz zur Gesamt-*Ag*-Menge sehr verschieden gross. Um den zu ermittelnden Kurven im ganzen Konzentrationsgebiete etwa die gleiche Zuverlässigkeit zu geben, wurde eine Absolutgenauigkeit aller Kurvenpunkte von 0·5 Milliäquivalent[1]) angestrebt, die bis auf einige Ausnahmen, wo die Gleichgewichtseinstellungen selbst nicht so scharf oder anderweitige grössere Fehlerquellen vorhanden waren, wie insbesondere bei den *La*-Reihen, auch erreicht worden sein dürfte. Aus dem gleichen Grunde wurden auch alle Gleichgewichtseinstellungen von beiden Seiten aus ermittelt. Die beiden reziproken, durch Vertauschen von Fällungsmittel und fällendem Salze erhaltenen Reihen ergänzen sich auch inbezug auf die Genauigkeiten ihrer rechts und links vom Äquivalenzpunkt liegenden Kurvenäste. Die auch bei den Einzelbestimmungen notwendige Steigerung der Titriergenauigkeit wurde in folgender Weise erzielt: Jede

[1]) Bei einer ganzen Anzahl von Versuchsreihen, namentlich bei den für die quantitative Auswertung besonders wichtigen Elementarfunktionen ist, wie im einzelnen aus den in den Tabellen angegebenen Fehlerschwankungen zu ersehen, von vornherein auf eine wesentlich grössere Genauigkeit hingearbeitet worden.

Standardflasche war mit 2 Büretten fest verbunden, deren kleinere $^1/_{100}$ ccm noch direkt abzulesen und $^1/_{1000}$ zu schätzen gestattete. Jede Einzelbestimmung geschah in der Weise, dass zunächst unter Benutzung der grossen Bürette mit der einen (*KSNS*)-Lösung zu Ende titriert wurde und hierauf mittels der $^1/_{100}$ ccm-Korrekturbürette von der anderen Lösung kleine Mengen zugegeben wurden, die dann unter abermaliger Entnahme von Lösung aus der erstgenannten grossen Bürette wieder zurücktitriert wurden. Für jede Einzeltitration wurde dann das Mittel aus 4 bis 5 Umschlägen genommen, wodurch der untere Ablesefehler und Umschlagsfehler herausfiel. Durch mehrfache Wiederholung der Titrationen mit Volumina (bzw. bei der Ureinstellung mit Gewichtsmengen *KCl* und *Ag*), die zwischen 30 und 60 ccm der einen Standardlösung verbrauchten, konnte so leicht eine Sicherstellung der Gehalte der Gleichgewichtslösungen von 0·5 ‰ erzielt werden. Die zum Teile wesentlich grösseren, in einzelnen Fällen etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ % betragenden Fehlerschwankungen bei den unten mitgeteilten Versuchsreihen beruhen auf anderen Ursachen, insbesondere auf kleinen Temperaturschwankungen und der ständig abnehmenden Geschwindigkeit in Erreichung des Endgleichgewichtes.

Zur Zurückdrängung der *Fe*-Oxyacetatfärbung genügten in der Regel 1 bis 2 ccm Salpetersäure $d = 1{\cdot}2$. Nur in Lösungen, die wesentlich stärker als $\frac{n}{2}$ inbezug auf Acetat waren, musste diese Menge erheblich überschritten werden.

Ausführung der Versuche.

Die Einstellung der Gleichgewichtslösungen erfolgte bei den folgenden Versuchen grundsätzlich von beiden Seiten aus. Je nachdem die Umsetzung in einer freiwilligen Niederschlagsbildung oder in der Auflösung von Bodenkörper bestand, waren eigentliche Fällungs- und Auflösungsversuche zu unterscheiden. Die für die folgenden Versuche zu wählenden Bedingungen mussten infolgedessen, je nachdem es sich um Auflösungs- oder Fällungsversuche, um Einstellungen aus über- oder untersättigter Lösung handelte, in vierfacher Weise variiert werden.

Bei den Fällungsversuchen wurden etwa die Bedingungen von K. 4 der Vorversuche eingehalten. Die etwa $\frac{n}{1}$ Acetat- und 0·5 norm. $AgNO_3$-Lösungen wurden in die Messkölbchen von etwa 250 ccm pipettiert, so dass beim Durchmischen reichliche Niederschlagsbildung eintrat. Hierauf wurde mit Leitfähigkeitswasser, welches auch zur

Bereitung der Lösungen gedient hatte, bis nahe an Marke gefüllt. Sodann wurde bis zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur in den Thermostaten eingehängt, genau auf Marke eingestellt[1]) und lebhaft durchgeschüttelt. Von Lösung und Niederschlag wurde sodann die eine Hälfte in ein anderes trockenes Kölbchen übergeführt. Das letztere wurde zum Zwecke der Einstellung von oben her unter zeitweiligem Durchschütteln in ein Temperaturbad von etwa 50 bis 60° C. eingehängt, wobei immer eine erhebliche Verringerung der Niederschlagsmenge zu beobachten war, während das erstere ebenfalls unter häufigem Umschütteln bei 10 bis 15° C. einige Stunden stehen blieb. Schliesslich wurden beide endgültig in den Thermostaten eingehängt und unter zeitweiliger Zugabe von fein zerriebenem, festem *Ag* acet. und täglich zwei- bis dreimaligen lebhaftem Durchschütteln bis zur Gleichgewichtseinstellung daselbst belassen. In einzelnen Fällen, wenn vorauszusehen war, dass grössere Analysenproben entnommen werden mussten, wurden von vornherein zwei verschiedene Kölbchen mit je 250 ccm Lösung angesetzt und ganz analog behandelt.

Bei den Auflösungsversuchen, die von oben her einzustellen waren, wurden die Kölbchen je nach dem Grade der zu erwartenden Untersättigung statt mit Wasser ganz oder teilweise mit bei 25° C. evtl. auch bei höherer Temperatur (50 bis 60° C.) gesättigter Lösung von reinem *Ag* acet. bis nahe an Marke gefüllt. Nach Einstellung der Gleichgewichtstemperatur wurde genau auf Marke gefüllt und sodann durch Zugabe kleiner Mengen fein zerriebenen *Ag* acet. unter Umschütteln plötzlich die Kristallisation ausgelöst. Unter lebhaftem Durchschütteln und zeitweiliger Zugabe von festen, sehr fein zerriebenem Bodenkörper wurde wie oben im Thermostaten die Gleichgewichtseinstellung abgewartet.

Fällungsversuche, bei welchen nach Voraussicht die im Gleichgewichtszustande beständige Niederschlagsmenge kleiner als 25 bis 30 Milliäquivalent auf ein Liter Wasser blieb, wurden in derselben Weise behandelt und anstatt mit Wasser teilweise mit *Ag* acet.-Lösung aufgefüllt (vgl. V. R. 5a, Seite 65).

Bei den vom Zustande der Untersättigung aus zu erreichenden Auflösungsversuchen schliesslich wurde nach Auffüllen mit Wasser von 25° C. bis auf Marke durch portionsweise, namentlich anfangs sehr

[1]) Ein Verwischen des Meniskus durch festes *Ag* acet. wurde leicht dadurch vermieden, dass in dem Kolbenhals das Wasser sorgfältig aufgeschichtet wurde. Durch leises Klopfen des Kolbens gegen die flache Hand konnten die schwimmenden festen Teilchen leicht zum Auflösen bzw. Untersinken gebracht werden.

V. R. 5a.

Etwa 0·2 norm. $AgNO_3$ = konst. *Na* acet. var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	ccm $AgNO_3$ = 0·5010 norm.	ccm *Na* acet. = 1·9961 norm.	ccm *Ag* acet. bei 25° gesättigt	ΣV in ccm	Entnommene Probe in ccm	Verbrauch an *KCNS*[2] in ccm für untersätt. Lösung	in ccm für übersätt. Lösung	Mittel	Mittl. Abw.[5] d. Einzelbestimmung. v. Mittelw.
1	99·993 ± 0·005	1·985 ± 0·002	etwa 75	250·21 ± 0·02 [1]	9·994 ± 0·004	43·77 [3] 43·83 [4]	43·94 43·92	43·87	± 0·06
2	99·993 ± 0·005	5·030 ± 0·001	etwa 50	250·22 ± 0·02	9·994 ± 0·004	39·41 39·35	39·46	39·39	± 0·05
3	99·993 ± 0·005	9·994 ± 0·004	etwa 25	250·18 ± 0·02	9·994 ± 0·004	32·47 32·40	32·41	32·42	± 0·03
4	99·993 ± 0·005	20·033 ± 0·009	—	250·20 ± 0·02	20·033 ± 0·009	40·31 40·40	40·12 40·35	40·37	± 0·10
5	99·993 ± 0·005	25·028 ± 0·003	—	250·25 ± 0·02	25·028 ± 0·003	38·52 38·72	38·44 38·40	38·53	± 0·14
6	99·993 ± 0·005	30·068 ± 0·010	—	250·22 ± 0·02	30·043 ± 0·006	36·09 35·96 35·94	35·97 — —	35·99	± 0·05
7	99·993 ± 0·005	40·066 ± 0·013	—	250·21 ± 0·02	50·053 ± 0·006	39·99 39·93	— —	39·95	—
8	99·993 ± 0·005	50·053 ± 0·006	—	250·20 ± 0·02	50·053 ± 0·006	30·66 30·58	30·45 30·57	30·57	± 0·06
				Mittel: 250·21					

[1]) Die Kölbchen wurden jeweils aus einem grösseren Vorrat so zusammengestellt, dass die Volumina nahezu gleich waren.
[2]) Titer der *KCNS*-Lösung: 20284 ± 6.
[3]) Die obere Zahl bezieht sich stets auf nach 3—4, die untere auf nach 10—12 Tagen entnommene Proben.
[4]) Die letzte Entnahme ist bei der Mittelbildung stets mit doppeltem Gewicht eingesetzt.
[5]) Mittlere Abweichung der unabhängigen Einzelbestimmungen vom Mittelwerte (s. S. 68).

reichliche und häufige, unter lebhaftem Durchschütteln wiederholte Zugabe von festem, fein zerriebenem *Ag* acet. die Einstellung beschleunigt. Wenn, worauf schon oben hingewiesen ist, darauf geachtet wurde, dass die Zugabe von Bodenkörper innerhalb der ersten Stunden so lange fortgesetzt wurde, bis die Lösungen noch etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde nach dem Zusatze deutlich getrübt erschienen, wurde die Einstellung auch unter diesen Umständen in der Regel in etwa 3 Tagen erreicht.

Die Gleichgewichtstemperatur betrug für die meisten der unten mitgeteilten Versuche 25° C. Nur bei einigen Reihen, bei denen die Temperatur stets besonders vermerkt ist, lag infolge eines Fehlers in der Einstellung des Thermoregulators analog wie bei den Vorversuchen die Gleichgewichtstemperatur um etwa 0·5° C. tiefer. Soweit notwendig, sind bei derartigen Reihen die auf 25° C. korrigierten Werte beigefügt. Die Heizung und Regulierung des Thermostaten geschah mittels des elektrischen Stromes, die erstere mit 110, die letztere mit 10 Volt. Die Temperatur pendelte infolgedessen in kurzen Zeitintervallen etwa zwischen 24·95° und 25·05° C. Infolge der durch Funkenbildung verursachten Verschmutzung der Quecksilberoberfläche in der Kontaktkapillare wurde bei sehr lange im Bade belassenen Versuchen die Schwankung allmählich infolge des Nachschleppens des *Hg* grösser (etwa das dreifache nach 3 bis 4 Wochen). Beim Neuansetzen von Versuchen wurde infolgedessen die Kapillare erneuert[1]).

Die Entnahme der Analysenproben geschah in der Regel nach 8 bis 10 Tagen.

Nur bei einigen Reihen, bei welchen auch der zeitliche Verlauf der Einstellung mit verfolgt werden sollte, wurde mit den Entnahmen schon früher begonnen.

Die entnommene Menge schwankte zwischen 10 und 100 cm, und wurde so bemessen, dass zum Austitrieren in der Regel 30 bis 40 ccm, mindestens aber 20 ccm etwa $\frac{n}{20}$ Rhodanlösung nötig waren. Vor Beginn der Entnahme wurde den Kölbchen genügend Zeit zum Absitzen des Bodenkörpers gelassen (eine Nacht).

Den Pipetten wurde, wie bei den Vorversuchen angegeben, ein Filterröhrchen vorgeschaltet. Damit die Lösungen rasch und klar filtrierten, musste einerseits ein Aufwirbeln des Niederschlages nach

[1]) Da bei Anwendung nur eines Regulators eine Erneuerung der *Hg*-Oberfläche mitsamt der sodann nötigen Neueinregulierung der Temperatur während eines Versuches wesentlich grössere Temperaturschwankungen verursacht hätte, waren ständig zwei derartige Regulatoren in das Bad eingebaut, so dass nach Bedarf gewechselt werden konnte.

Möglichkeit vermieden werden. Die Länge der Filterröhrchen war daher so gewählt, dass sie etwa bis in die Mitte der Kölbchen reichten. Andererseits war es wichtig, die Pipettenspitzen jeweils fest gegen den Wattebausch zu pressen. Beim Ansaugen mit der Wasserstrahlpumpe bildete sich dann nach Art der Goochschen Tiegel ein so dichtes Filter, dass stets klare Filtrate zu erzielen waren. Die grössere Schwierigkeit lag darin, dass das Filtrieren auch rasch genug vor sich ging, besonders wenn grössere Volumina zu entnehmen waren, und dass die Zimmertemperatur nicht allzuweit unter Badtemperatur lag, da sonst unter Umständen vorzeitiges Auskristallisieren von *Ag* acet. in der Pipette einsetzen konnte, welches die Probe unbrauchbar machte.

V. R. 12a.

Etwa 0·2 norm. *Ba* acet. = konst. $AgNO_3$ var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	ccm *Ba* acet. = 0·9987 äqu. norm.	ccm $AgNO_3$ = 0·5002 norm.	ΣV in ccm	Entnommene Probe in ccm	Verbrauch an $KCNS$[1] in ccm für unters. Lös.	für übers. Lös.	Mittel	Mittl. Abw.[2] d. Einz. Best. v. M. W.
1	50·053 ± 0·006	30·043 ± 0·006	250·17	30·034 ± 0·006	22·21[3]	22·20[3]	22·21	± 0·01
2	50·053 ± 0·006	60·086 ± 0·009	250·16	30·034 ± 0·006	28·95	29·15	29·05	± 0·10
3	50·053 ± 0·006	90·116 ± 0·010	250·18	30·034 ± 0·006	41·87	41·87	41·87	± 0·00
4	50·053 ± 0·006	120·037 ± 0·009	250·25	15·034 ± 0·007	30·91	30·90	30·91	± 0·01
5	50·053 ± 0·006	150·164 ± 0·010	250·24	9·994 ± 0·002	29·76	29·62	29·69	± 0·07
			Mittel: 250·20					

Diese Schwierigkeit trat vor allem bei den *La*-Reihen, insbesondere bei $La(NO_3)_3$ (vgl. V. R. 26) auf. Vorwärmen und Vorspülen der Entnahmepipette mit kleinen Mengen des entsprechenden Filtrates gingen jeder Entnahme voraus. Nach sorgfältiger Entfernung etwa äusserlich an der Pipettenspitze haftender fester Niederschlagsmengen wurden die Proben in geeignete Kölbchen pipettiert, nach Bedarf auf das zwei- bis dreifache Volumen verdünnt und nach Zusatz von 1 bis 2 ccm HNO_3 und einiger Tropfen $NH_4Fe(SO_4)_2$ nach Volhard wie oben beschrieben titriert.

Zwei ausführlich wiedergegebene Beispiele mögen obige Ausführungen ergänzen (s. V. R. 5a und V. R. 12a):

[1] Titer: 20131 ± 6.

[2] Mittlere Abweichung der unabhängigen Einzelbestimmungen vom Mittelwerte.

[3] Die Proben sind einmalig nach 8 Tagen entnommen.

c) Versuchsdaten.

Übersicht über die Versuchsreihen.

Für das Gleichgewicht *Na* acet. + $AgNO_3 \rightleftarrows$ *Ag* acet. + $NaNO_3$ werden für eine Anzahl konstant gehaltener *Na* acet.-Konzentrationen die wachsenden $AgNO_3$-Mengen entsprechenden Fällungskurven ermittelt (V.R. 1—4 und 17). In einer weiteren Anzahl von Versuchsreihen sind die Rollen der beiden Salze vertauscht (V.R. 5—8 und 18). Ferner wird auch die scheinbar allgemeinere Reaktion, die durch von vornherein zugesetzte Mengen von $NaNO_3$ charakterisiert ist, sowie die in der unteren Pfeilrichtung verlaufende Umsetzung studiert (V.R. 9—11, 21—24). Schliesslich werden einige Reihen dem Studium der Veränderungen des Gleichgewichtsfeldes gewidmet, welche durch Wechsel eines Salztypes bedingt sind, indem *Na* acet. und $NaNO_3$ durch die entsprechenden *Ba*- und *La*-Salze ersetzt werden (V.R. 12 bis 16, 19—20, 25—26). Weitere Einzelheiten gibt die nachstehende tabellarische Übersicht.

Erläuterungen zu den folgenden Tabellen.

Die nachstehend mitgeteilten Versuchsergebnisse sind aus Raumersparnis sämtlich nur gekürzt wiedergegeben. Die Rubriken links des Doppelstriches enthalten stets die Konzentrationen der angewandten Salze ausgedrückt in Milliäquivalent. An Hand der für die Ausgangslösungen gegebenen Analysendaten und der beiden ausführlich wiedergegebenen Versuchsreihen übersieht man leicht, dass diese Konzentrationen (mit Ausnahme der auf *La* bezüglichen Zahlen) als auf durchschnittlich 1‰ sichergestellt gelten können. Die hinter Milliäquivalent Ag^+ notierten Unsicherheiten sind wie bei den vorstehenden Tabellen die mittleren Abweichungen der beiden von oben bzw. von unten erreichten Gleichgewichtseinstellungen vom Mittelwerte. Die mittleren Fehler der letzteren sind, da zum Teil 4 ja sogar 6 Einzeltitrationen bzw. Entnahmen zugrunde liegen, wesentlich kleiner. Unter der Rubrik: Anzahl der unabhängigen Versuche von oben bzw. von unten ist analog nicht die Zahl der Probeentnahmen, sondern jeweils die Zahl der besonders angesetzten Kölbchen und somit völlig unabhängig herbeigeführten Gleichgewichtseinstellungen aus über- bzw. untersättigter Lösung angegeben. Unter *N* ist die umgesetzte Menge Bodenkörper angegeben, wie sie sich aus der Differenz der angewandten und gefundenen *Ag*-Menge ergibt, positiv wenn Niederschlagsbildung, negativ wenn Auflösung stattgefunden hatte. Einige Zahlen

Direkt ermittelte Versuchsreihen. V. R.[1] 1—26.

Bezeichnung der Reihe	Charakterisierung der Reihe	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. Na acet.	Milliäquival. $Ba(acet.)_2$	Milliäquival. $La(acet.)_3$	Milliäquival. $NaNO_3$	Milliäquival. $Ba(NO_3)_2$	Milliäquival. $La(NO_3)_3$
V. R. 1	$\varphi = 0$	var.	314·0	—	—	—	—	—
„ 2	c_1 = konst.	var.	200·05	—	—	—	—	—
„ 3	„	var.	98·15	—	—	—	—	—
„ 4	„	var.	31·4	—	—	—	—	—
„ 5	„	200·2	var.	—	—	—	—	—
„ 6	„	100·35	var.	—	—	—	—	—
„ 7	„	50·13	var.	—	—	—	—	—
„ 8	„	31·3	var.	—	—	—	—	—
„ 9	„	var.	200·3	—	—	1000	—	—
„ 10	„	100·35	var.	—	—	1000	—	—
„ 11	„	100·28	var.	—	—	500	—	—
„ 12	„	var.	—	199·79	—	—	—	—
„ 13	„	199·92	—	var.	—	—	—	—
„ 14	„	99·26	—	var.	—	—	—	—
„ 15	„	var.	—	—	200·0	—	—	—
„ 16	„	200·1	—	—	var.	—	—	—
„ 17	$\varphi = 0$	var.		—	—	—	—	—
„ 18	„	—	var.	—	—	—	—	—
„ 19	„	—	—	var.	—	—	—	—
„ 20	„	—	—	—	var.	—	—	—
„ 21	$\varphi_{c_3'>0} = 0$	var.	—	—	—	1000	—	—
„ 22	„	var.	—	—	—	500	—	—
„ 23	„	—	var.	—	—	1000	—	—
24a u. b	$\chi = 0$	—	—	—	—	var.	—	—
„ 25	„	—	—	—	—	—	var.	—
„ 26	„	—	—	—	—	—	—	var.

Interpolierte[2] Reihen. R.[1] 27—35.

Bezeichnung der Reihe	Charakterisierung der Reihe	Milliäquivalent $AgNO_3$	Milliäquivalent Na acet.	Milliäquivalent Ba acet.	Milliäquivalent La acet.	Milliäquivalent $NaNO_3$	Bemerkungen
R. 27	$\psi = 0$	var.	var.	—	—	—	$N = 0$
„ 28	„	var.	—	var.	—	—	$N = 0$
„ 29	„	var.	—	—	var.	—	$N = 0$
„ 30	$\psi_{c_3'>0} = 0$	var.	var.	—	—	1000	$N = 0$
„ 31	„	var.	var.	—	—	500	$N = 0$
„ 32	„	var.	var.	—	—	3500	$N = 0$
33 = 24	$\chi_{d>0} = 0$	—	0	—	—	var.	—
„ 34	„	—	100	—	—	var.	—
„ 35	„	—	200	—	—	var.	—

[1] Die durch besondere Versuchsreihen direkt ermittelten Kurven sind auf allen Kurventafeln in Übereinstimmung mit den zugehörigen Tabellen durchweg mit V. R. . . . abgekürzt, die interpolierten mit R. . . ., Vorversuchen entstammende Reihen mit K . . .

[2] Aus den Versuchsreihen 1—26 graphisch interpoliert.

V. R. 1. 0·314 norm. *Na* acet. = konst. $AgNO_3$ var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquival. *Na* acet.	Milliäquival. $AgNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	314·0	0	—	—	—	− 23·0[1]	[1] Graphisch a. V.R. 18 interpoliert
1	314·0	19·91	keine Fällung[2]	—	1	—	[2] Bdk. war von vornherein bei der ganzen Reihe nicht zugegeb. Vorversuch K_1
	314·0	23·8	—	—	—	0	
2	314·0	29·95	23·89	—	1	+ 6·06	
3	314·0	49·83	24·69	—	1	25·14	
4	314·0	99·67	28·01	—	1	71·66	
5	314·0	198·8	40·51	—	1	158·3	
6	314·0	249·1	52·68	—	1	196·4	
7	314·0	298·9	71·91	—	1	227·0	
8	314·0	397·8	136·6	—	1	261·2	

V. R. 2. 0·200 norm. *Na* acet. = konst. $AgNO_3$ var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. *Na* acet.	Milliäquival. $AgNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	200·05	0	—	—	—	− 27·5[1]	[1] Graphisch aus V.R. 18 interpoliert
	200·05	30·0	—	—	—	0	
1	200·05	60·08	34·05 ± 0·03	1	1	26·03	
2	200·05	120·16	45·41 ± 0·04	1	1	74·8	
3	200·05	180·2	66·15 ± 0·00	1	1	114·0	
4	200·05	240·1	100·1 ± 0·1	1	1	140·0	
5	200·05	300·3	145·8 ± 0·3	1	1	154·5	

V. R. 3. 0·09815 norm. *Na* acet. = konst. $AgNO_3$ var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquival. *Na* acet.	Milliäquival. $AgNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	98·15	0	—	—	—	− 38·0[1]	[1] Graphisch aus V.R. 18 interpoliert
1	98·15	49·85	keine Fällung[2]	—	1	—	[2] Bei der ganzen Reihe war Bdk. nicht zugegeben. Vorversuch K_2
	98·15	52·8	—	—	—	0	
2	98·15	58·17	56·92	—	1	+ 1·3	
3	98·15	66·5	58·62	—	1	7·9	
4	98·15	83·0	64·3	—	1	18·7	
5	98·15	91·4	68·4	—	1	24·0	
6	98·15	99·5	72·7	—	1	26·8	
7	98·15	108·0	77·4	—	1	30·6	
8	98·15	165·9	117·0	—	1	48·9	

sind wie unter Bemerkung notiert, durch graphische Interpolation aus anderen Reihen gewonnen, insbesondere sind auch die zu $N = 0$ gehörigen Zahlen aus der betreffenden Versuchsreihe selbst (und der zuhörigen Reihe $\varphi = 0$) graphisch interpoliert. Alles andere dürfte aus einem Vergleich der beiden oben ausführlich mitgeteilten Reihen V. R. 5a und V. R. 12a mit den identischen nachstehend eingereihten V. R. 5 und V. R. 12 ersichtlich sein, welche diese Zahlen auf Milliäquivalent in 1 l Lösung umgerechnet und mit den gleichen Kürzungen wiedergegeben enthalten.

V. R. 4.

0·0314 norm. *Na* acet. = konst. $AgNO_3$ var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquival. *Na* acet.	Milliäquival. $AgNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	31·4	0	—	—	—	− 54[1]	
	31·4	50·13	—	—	—	− 29·6[1]	
	31·4	100·35	—	—	—	− 17·5[1]	
1	31·4	199·7	—[2]	—	1	—	
	31·4	200·2	—	—	—	− 1·7[1]	
	31·4	230	—	—	—	0	
2	31·4	249·3	248·1	—	1	1·2 (± 1·2)	Vorversuch K_3
3	31·4	299·2	295·4	—	1	3·8 (± 1·5	
4	31·4	374·1	372·1	—	1	2·0 (± 1·9)	

[1]) Graphisch aus V. R. 18 bzw. 7, 6 und 5 interpoliert.

[2]) Fällung aus unterkühlter Lösung bei 25° wieder verschwunden.

V. R. 5.

0·2002 norm. $AgNO_3$ = konst. *Na* acet. var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. *Na* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	200·2	0	—	—	—	− 32·5[1]	[1]) Graphisch aus V. R. 17 interpoliert.
1	200·2	15·84	216·4 ± 0·3	1	1	− 16·2	
	200·2	33·2	—	—	—	0	
2	200·2	40·13	194·3 ± 0·3	1	1	+ 5·9	
3	200·2	79·73	159·9 ± 0·15	1	1	40·3	
4	200·2	159·8	99·35 ± 0·25	1	1	100·8	
5	200·2	199·7	75·89 ± 0·28	1	1	124·3	
6	200·2	239·9	59·06 ± 0·08	1	1	141·1	
7	200·2	319·6	39·35	—	1	160·9	
8	200·2	399·3	30·11 ± 0·06	1	1	170·1	

V. R. 6.

0·10035 norm. $AgNO_3$ = konst. *Na* acet. var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. *Na* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	100·35	0·	—	—	—	− 41·1 [1]	[1] Aus V. R. 17 interpoliert.
	100·35	53·2	—	—	—	0	
1	100·35	62·6	93·8	—	1	+ 6·5	
2	100·35	79·5	83·7	1	—	16·7	
3	100·35	94·2	75·6	—	1	24·7	
4	100·35	125·5	61·5	—	1	38·9	
5	100·35	156·8	50·70	—	1	49·7	
6	100·35	159·1	50·12 ± 0·06	1	1	50·2	Vorversuch K_4
7	100·35	187·8	43·30	—	1	57·1	
8	100·35	238·6	34·95	1	—	65·4	
9	100·35	251·0	33·62	—	1	66·7	
10	100·35	313·6	27·92	—	1	72·4	
11	100·35	317·8	27·67	1	—	72·7	
12	100·35	397·3	23·45	—	1	76·9	

V. R. 7.

0·05013 norm. $AgNO_3$ = konst. *Na* acet. var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. *Na* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	50·13	0	—	—	—	− 50·2 [1]	[1] Aus V. R. 17 interpoliert.
1	50·13	40·14	75·24 ± 0·14	1	1	− 25·1	
2	50·13	79·76	57·48 ± 0·14	1	1	− 7·4	
	50·13	103·0	—	—	—	0	
3	50·13	120·0	45·48 ± 0·07	1	1	+ 4·7	
4	50·13	159·9	37·93 ± 0·15	1	1	12·20	
5	50·13	240·0	29·01 ± 0·03	1	1	21·12	
6	50·13	319·8	24·45 ± 0·02	1	1	25·68	
7	50·13	399·5	21·60 ± 0·03	1	1	28·53	

IV. Diskussion.

Zur Frage der Eindeutigkeit der Gleichgewichtseinstellungen.

Zu Beginn der theoretischen Entwicklungen ist als grundlegende Voraussetzung Eindeutigkeit der Gleichgewichtseinstellungen gefordert worden. Wegen der Wichtigkeit dieses Momentes für die beabsichtigte quantitative Auswertung des Versuchsmaterials und für die Analyse überhaupt, sei hier auf diesen Punkt noch mit einigen Worten ein-

V. R. 8.

0·03130 norm. $AgNO_3$ = konst. *Na* acet. var. $t = 24{\cdot}45°$ bzw. $25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. *Na* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	31·30	0	—	—	—	− 55·0 [1]	[1] Aus V. R. 17 interpol.
	31·30	31·30	—	—	—	− 38·2 [2]	[2] „ „ „ 24 „
1	31·30	79·8	50·00 ± 0·02	1	1	− 18·70	Nachgetragene Versuche, $t = 25{\cdot}00°$.
2	31·30	159·3	34·72 ± 0·10	1	1	− 3·42	
	31·30	182	—	—	—	0	
3	31·30	199·7	30·34 ± 0·10	1	1	+ 0·96	
(1) 4	31·30	214·7	30·5	—	1	0·8	Vorversuch K_5, $t = 24{\cdot}45°$.
(2) 5	31·30	238·8	29·2	—	1	2·1	
(3) 6	31·30	279·8	26·6	—	1	4·7	
(4) 7	31·30	318·6	24·5	—	1	6·8	
(5) 8	31·30	398·0	20·9	—	1	10·4	
(6) 9	31·30	597	17·5	—	1	13·8	

V. R. 9.

0·20003 norm. *Na* acet. = konst. 1·000 norm. $NaNO_3$ = konst.
$AgNO_3$ var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. *Na* acet.	Milliäquival. $NaNO_3$	Milliäquival. $AgNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängig. Versuche v. oben	unten	*N*	Bemerkungen
	200·03	1000	0	—	—	—	− 36·3 [1]	[1] Aus V. R. 23 entnommen.
	200·03	1000	41·0	—	—	—	0	
1	200·03	1000	60·09	44·7 ± 0·2	1	1	+ 15·4	
2	200·03	1000	120·17	57·9 ± 0·1	1	1	62·3	
3	200·03	1000	180·2	79·7 ± 0·2	1	1	100·5	
4	200·03	1000	240·1	112·5 ± 0·1	1	1	127·6	
5	200·03	1000	300·3	155·4 ± 0·3	1	1	144·9	

gegangen. Für die Gefährdung der vorausgesetzten Eindeutigkeit kommen hauptsächlich zwei Ursachen in Frage: Geschwindigkeitseffekte, Nebenreaktionen und schliesslich das Zusammenwirken beider.

Störungen der ersten Art sind am leichtesten zu bemerken und in der Regel leicht dadurch zu vermeiden, dass die Erreichung der Gleichgewichtszustände von beiden Seiten aus angestrebt wird. Selbst die Einstellung nur von einer Seite aus wird als ausreichend gelten können, sofern der zeitliche Verlauf der Einstellung verfolgt und eine asymptotische Annäherung an einen bestimmten Grenzwert gefunden worden ist.

V. R. 10 und 11.

$$0{\cdot}10035 \text{ norm. } \left.\begin{matrix} AgNO_3 = \text{konst.} \\ Na \text{ acet. var.} \end{matrix}\right\} + \frac{n}{1}\left(\text{bzw. } \frac{n}{2}\right) NaNO_3.$$

$t = 24{\cdot}45°$ bzw. $25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. $NaNO_3$	Milliäquival. Na acet.	Gef. Milliäquivalent Ag	Anzahl der unabhängig. Versuche v. oben	unten	N	Bemerkungen
	100·35	1000	0	—	—	—	— 55·3 [1]	[1] Aus V. R. 21 entn.
1	100·35	1000	40·24	123·0 ± 0·2	1	1	— 22·7 [2]	[2] Bei $t = 25{\cdot}00°$ best., auf $t = 24{\cdot}45°$, korr.: — 22·5.
2	100·35	1000	75·05	Kein Niederschlag	—	1	—	
	100·35	1000	78·5	—	—	—	0	
3	100·35	1000	94·2	92·5	—	1	+ 7·8	
4	100·35	1000	125·5	77·8	—	1	22·5	$t = 24{\cdot}45°$.
5	100·35	1000	156·8	65·6	—	1	34·8	
6	100·35	1000	188·1	56·1	—	1	44·3	
7	100·35	1000	313·6	35·4	—	1	65·0	
1	100·28	500	0	151·2 ± 0·3	1	1	— 50·9 [1]	[1] Aus V. R. 22 entnommen.
2	100·28	500	60·57	107·1 ± 0·1	1	1	— 6·8	
	100·28	500	71·5	—	—	—	0	
3	100·28	500	121·05	74·7 ± 0·3	1	1	+ 25·6	$t = 25{\cdot}00°$
4	100·28	500	181·6	53·54 ± 0·02	1	1	46·7	
5	100·28	500	242·6	41·25 ± 0·05	1	1	59·0	
6	100·28	500	302·5	33·67 ± 0·04	1	1	66·6	

Bei Nebenreaktionen ist zu unterscheiden, ob dieselben sich lediglich im Bodenkörper abspielen oder in der darüberstehenden Lösung oder schliesslich in beiden bzw. allen drei Phasen. Im ersten Falle wird man die Umsetzung so lange als belanglos ansehen können, als (sei es durch die Lage des Gleichgewichtspunktes für die innerhalb der festen Phasen stattfindende Umsetzung sekundärer Art, sei es durch im Verhältnis zur Hauptreaktion verhältnismässig geringe Umsetzungsgeschwindigkeit) die Menge des primär gebildeten Bodenkörpers oder seine Oberflächenbeschaffenheit derart wenig verändert wird, dass seine Austauschfähigkeit mit der Gleichgewichtslösung nicht merklich herabgesetzt wird. In den beiden letztgenannten Fällen, bei denen die flüssige Phase an der Nebenreaktion beteiligt ist, wird sich die Störung grundsätzlich immer bemerkbar machen und zwar in dem Masse, in welchem das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten $\frac{v_N}{v_H}$ (v_N bezieht sich auf die Neben-, v_H auf die Hauptreaktion) von Null verschieden ist. Es liegt auf der Hand, dass für endliche Werte dieses Quotienten ganz undefinierte Verhält-

V. R. 12, 13 und 14.

Ba acet. + $AgNO_3$. $t = 24{\cdot}45°$ bzw. $25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival. *Ba* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	Anzahl der unabhängigen Versuche von unten	*N*	Bemerkungen
	0	199·79	—	—	—	− 29·8 [1]	[1] Aus V. R. 19 interpol.
	33·0	199·79	—	—	—	0	
1	60·07	199·79	36·73 ± 0·02	1	1	+ 23·3	$t = 25{\cdot}00°$.
2	120·14	199·79	48·0 ± 0·2	1	1	72·1	
3	180·18	199·79	69·24 ± 0·0	1	1	110·9	
4	239·9	199·79	102·1 ± 0·1	1	1	137·8	
5	300·1	199·79	147·6 ± 0·4	1	1	152·6	
	199·92	0	—	—	—	− 32·6 [1]	[1] Aus V. R. 17 interpol.
	199·92	33·2	—	—	—	0	
1	199·92	60·00	176·76 ± 0·05	1	1	+ 23·2	$t = 25{\cdot}00°$.
2	199·92	119·8	128·1 ± 0·20	1	1	71·7	
3	199·92	179·9	89·53 ± 0·06	1	1	110·4	
4	199·92	239·7	62·65 ± 0·06	1	1	137·2	
5	199·92	299·7	46·72 ± 0·04	1	1	153·2	
6	199·92	399·3	33·50 ± 0·06	1	1	166·5	
	99·26	0	—	—	—	− 37·5 [1]	[1] Aus V. R. 17 interpol.
	99·26	54·6	—	—	—	0	
1	99·26	70·2	90·1	—	1	+ 9·1	$t = 24{\cdot}45°$.
2	99·26	80·49	84·17 ± 0·02	1	1	15·09	
3	99·26	100·6	74·3	—	1	24·9	
4	99·26	120·8	65·3	—	1	34·0	
5	99·26	166·99	52·45 ± 0·03	1	1	46·81	
6	99·26	201·1	44·22	—	1	55·0	
7	99·26	241·3	37·94	1	—	61·3	
8	99·26	301·7	32·12	—	1	67·1	
9	99·26	321·8	30·56	1	—	68·7	

nisse entstehen können, welche somit eine sehr ernstliche Gefährdung der gewünschten (primären) Gleichgewichtseinstellung bedeuten. Zur Erkennung dieser Fehlerquelle ist es offenbar nicht ausreichend, den Gleichgewichtszustand von beiden Seiten her erreicht zu haben, sofern nicht auch der zeitliche Verlauf der Einstellungen mit verfolgt worden ist, da derartige Störungen vielfach nur an der Neigung zu einseitigen, gleichsinnig gerichteten Verschiebungen der beiden (von oben und unten her erreichten) scheinbaren Gleichgewichtseinstellungen im Laufe längerer Beobachtung erkannt werden können, während die Ausschaltung derartiger Störungen meist wohl nur durch wesentliche Änderungen der gesamten Versuchsbedingungen erreicht werden kann.

V. R. 15 und 16. *La* acet. + $AgNO_3$. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquival. $AgNO_3$	Milliäquival *La* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	0	200·0	—	—	—	− 41·0[1])	[1]) Aus V. R. 20 interpol.
	52·0	200·0	—	—	—	0	
1	60·12	200·0	54·8 ± 0·4	1	1	+ 5·3	$t = 25{\cdot}00°$.
2	120·23	200·0	76·1 ± 0·3	1	1	44·2	
3	180·32	200·0	104·7 ± 0·14	1	1	75·6	
4	240·2	200·0	141·7 ± 0·4	1	1	98·5	
5	300·5	200·0	186·1 ± 0·5	1	1	114·4	
	200·1	0	—	—	—	− 32·6[1])	[1]) Aus V. R. 17 interpol.
	200·1	45·0	—	—	—	0	
1	200·1	73·9	181·7 ± 0·3	1	1	+ 18·4	$t = 25{\cdot}00°$.
2	200·1	147·7	139·8 ± 0·2	1	1	60·3	
3	200·1	221·9	108·0 ± 0·1	1	1	92·1	
4	200·1	295·7	84·8 ± 0·1	1	1	115·3	
5	200·1	369·3	69·9 ± 0·3	1	1	130·1	

V. R. 17. (*Ag* acet +) $AgNO_3$ var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquivalent $AgNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N* 24·45°	*N* korrig. 25·00°	Bemerkungen
1	0	66·19 ± 0·06	1	1	− 66·19 ± 0·06	−66·77±0·10[1])	[1]) Aus V. R. 24b entnommen.
2	25·27 ± 0·03	81·87 ± 0·10	1	1	− 56·6 ± 0·1	−57·1	
3	50·50 ± 0·05	100·48 ± 0·05	1	1	− 50·0 ± 0·1	−50·4	
4	101·0 ± 0·1	141·9 ± 0·2	1	1	− 40·9 ± 0·3	−41·2	
5	201·7 ± 0·2	233·9 ± 0·3	1	1	− 32·2 ± 0·4	−32·5	
6	348·9 ± 0·3	374·5 ± 0·2	1	1	− 25·6 ± 0·4	−25·8	

V. R. 18. (*Ag* acet. +) *Na* acet. var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquivalent *Na* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N* 24·45°	*N* korrig. 25·00°	Bemerkungen
1	0	66·19 ± 0·06	1	1	− 66·19 ± 0·06	−66·77±0·10[1])	[1]) Aus V. R. 24b entnommen.
2	39·6	51·05 ± 0·07	2	1	− 51·05 ± 0·07	−51·50	
3	199·3	27·26 ± 0·01	1	2	− 27·26 ± 0·01	−27·50	
4	398·7	19·83 ± 0·01	1	1	− 19·83 ± 0·01	−20·00	
5	996·1	14·60	1	—	− 14·60	−14·73	
6	1596	13·33 ± 0·11	1	1	− 13·33 ± 0·11	−13·45	

V. R. 19. (*Ag* acet. +) *Ba* acet. var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquivalent *Ba* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag'*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N* 24·45°	*N* korrig. 25·00°	Bemerkungen
1	0	66·19 ± 0·06	1	1	— 66·19 ± 0·06	—66·77±0·10[1]	[1] Aus V. R. 24b entnommen.
2	39·38	52·60 ± 0·10	1	1	— 52·60 ± 0·10	—53·05	
3	198·1	29·64 ± 0·02	1	1	— 29·64 ± 0·02	—29·90	
4	396·3	22·14 ± 0·05	1	1	— 22·14 ± 0·05	—22·33	
5	989·8	17·14 ± 0·03	1	1	— 17·14 ± 0·03	—17·29	

V. R. 20. (*Ag* acet. +) *La* acet. var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquivalent *La* acet.	Gef. Milliäquivalent *Ag'*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N* 25·00°	Bemerkungen
1	0	66·77 ± 0·10	2	2	— 66·77[1]	[1] Aus V. R. 24b entnommen.
2	55·51	56·24 ± 0·06	1	1	— 56·24	
3	184·8	42·13 ± 0·05	1	1	— 42·13	
4	369·3	33·88 ± 0·07	1	1	— 33·88	
5	923·8	27·5		1	— 27·5	

V. R. 21. (*Ag* acet. +) $\frac{n}{1}$ $NaNO_3 + AgNO_3$ var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquivalent $AgNO_3$	Milliäquivalent $NaNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag'*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	0	1000	—	—	—	— 89·9 ± 0·2[1]	[1] Aus V. R. 24 entnommen.
1	19·98	1000	100·2 ± 0·2	1	1	— 80·3 ± 0·2	
2	100·12	1000	155·5 ± 0·1	1	1	— 55·4 ± 0·2	
3	200·0	1000	240·5 ± 0·2	1	1	— 40·5 ± 0·3	

V. R. 22. (*Ag* acet. +) $\frac{n}{2}$ $NaNO_3 + AgNO_3$ var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquivalent $AgNO_3$	Milliäquivalent $NaNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag'*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	0	500	—	—	—	— 83·5[1]	[1] Graphisch aus V. R. 24 interpoliert.
1	40·05	500	106·9 ± 0·3	1	1	— 66·8	
2	100·25	500	151·6 ± 0·3	1	1	— 50·9	

V. R. 23. $(Ag$ acet. $+)\frac{n}{1}\,NaNO_3 + Na$ acet. var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquivalent *Na* acet.	Milliäquivalent $NaNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N*	Bemerkungen
	0	1000	—	—	—	− 89·9 ± 0·2 [1]	[1] Aus V. R. 24 entnommen.
1	39·85	1000	71·1 ± 0·1	1	1	− 71·1 ± 0·1	
2	199·54	1000	36·28 ± 0·10	1	1	− 36·28 ± 0·10	
3	398·8	1000	23·85 ± 0·03	1	1	− 23·85 ± 0·03	
4	598·3	1000	19·34 ± 0·09	1	1	− 19·34 ± 0·09	

V. R. 24a und 24b. $(Ag$ acet. $+)\,NaNO_3$ var. $t = 24{\cdot}45$ bzw. $25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquivalent $NaNO_3$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N* 24·45°	*N* 25·00°	Bemerkungen
1	0	66·19 ± 0·06	1	1	− 66·19 ± 0·06	− 66·77 [1]	[1] korrig. auf 25·00° $t = 24{\cdot}45$
2	50	70·37 ± 0·03	1	1	− 70·37 ± 0·03	− 70·98 [1]	
3	200	76·6 ± 0·3	1	1	− 76·6 ± 0·3	− 77·3 [1]	
4	400	81·2 ± 0·15	2	1	− 81·2 ± 0·2	− 81·9 [1]	
5	1000	89·1 ± 0·2	1	1	− 89·1 ± 0·2	− 89·9 [1]	
6	2500	96·1 ± 0·2	1	1	− 96·1 ± 0·2	− 96·9 [1]	
7	3500	97·0	—	1	− 97·0	− 97·9 [1]	
8	5000	92·4 ± 0·5	1	1	− 92·4 ± 0·5	− 93·2 [1]	
1	0	66·77 ± 0·10	2	2	—	− 66·77 ± 0·10	$t = 25{\cdot}00°$
2	4	67·44 ± 0·05	1	1	—	− 67·44 ± 0·05	
3	10	68·10 ± 0·05	1	1	—	− 68·10 ± 0·05	
4	20	68·82 ± 0·13	1	1	—	− 68·82 ± 0·13	
5	40	70·13 ± 0·12	1	1	—	− 70·13 ± 0·12	
6	100	73·35 ± 0·20	1	1	—	− 73·35 ± 0·20	
7	200	77·04 ± 0·12	1	1	—	− 77·04 ± 0·12	
8	400	81·81 ± 0·14	1	1	—	− 81·81 ± 0·14	

V. R. 25. $(Ag$ acet. $+)\,Ba(NO_3)_2$ var. $t = 24{\cdot}45°$.

Nr.	Milliäquivalent $Ba(NO_3)_2$	Gef. Milliäquivalent *Ag*	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	*N* 24·45°	*N* korrig. 25·00°	Bemerkungen
1	0	66·19 ± 0·06	1	1	− 66·2 ± 0·06	− 66·77	
2	49·97	71·3 ± 0·1	1	1	− 71·3 ± 0·1	− 71·9	
3	199·8	79·6 ± 0·1	2	2	− 79·6 ± 0·1	− 80·3	
4	398	86·2 ± 0·3	1	1	− 86·2 ± 0·3	− 86·9	

V. R. 26.

(Ag acet +) $La(NO_3)_3$ var. $t = 25{\cdot}00°$.

Nr.	Milliäquivalent $La(NO_3)_3$	Gef. Milliäquivalent Ag	Anzahl der unabhängigen Versuche von oben	unten	N	Bemerkungen
1	0	66·77 ± 0·10	2	2	— 66·8	
2	32·4	76·5 ± 0·3	1	1	— 76·5	
3	64·8	84·6 ± 0·1	1	1	— 84·6	
4	161·3	106·0 ± 0·1	1	1	— 106·0	
5	226·7	117·0 ± 0·2	1	1	— 117·0	
6	323·2	133·7 ± 0·1	1	1	— 133·7	
7	647·0	176·1 ± 0·1	1	1	— 176·1	
8	1619	273·6 ± 0·2	1	1	— 273·6	

R. 27—32.

$\psi = 0$-Kurven zugeordneter Sättigungskonzentrationen. $t = 25{\cdot}00°$.

R.	Milliäquivalent $AgNO_3$	Milliäquivalent Na acet.	Milliäquivalent Ba acet.	Milliäquivalent La acet.	Milliäquivalent $NaNO_3$	Bemerkungen
27	23·8 [1]	314·0	—	—	—	
	30·0 [1]	200·05	—	—	—	
	31·3	182 [1]	—	—	—	
	50·13	103 [1]	—	—	—	
	52·8 [1]	98·15	—	—	—	
	71·8 [1]	71·8 [1]	—	—	—	
	100·36	53·2 [1]	—	—	—	
	200·2	33·2 [1]	—	—	—	
	230 [1]	31·4	—	—	—	
28	33·0 [1]	—	199·8	—	—	
	73·0 [1]	—	73·0 [1]	—	—	
	99·26	—	54·6 [1]	—	—	
	199·9	—	33·2 [1]	—	—	
29	52·0 [1]	—	—	200·0	—	
	91 [1]	—	—	91 [1]	—	
	200·1	—	—	45·0 [1]	—	
30	41·0 [1]	200·03	—	—	1000	
	90·5 [1]	90·5 [1]	—	—	1000	
	100·35	79·5 [1]	—	—	1000	
31	85·0 [1]	85·0 [1]	—	—	500	
	100·28	71·5 [1]	—	—	500	
32	97·0	97·0	—	—	3500	

[1] Aus den betreffenden $\Phi_{O_1 = \text{konst.}} = 0$ und $\chi = 0$ graphisch interpoliert.

$\chi(C_3^v)_{\Delta=0} = 0$. (*Ag* acet. +) *Na* acet. = konst. + $NaNO_3$ var.

	R. 33.		R. 34.		R. 35.		
C_3^v = Milliäquivalent $NaNO_3$	Δ = Milliäquivalent *Na* acet.	Θ = Milliäquivalent *Ag*	Δ = Milliäquivalent *Na* acet.	Θ = Milliäquivalent *Ag*	Δ = Milliäquivalent *Na* acet.	Θ = Milliäquivalent *Ag*	Bemerkungen
0	0	66·8	100	38·0	200	27·5	Die Werte sind bis auf wenige Ausnahmen sämtlich graphisch interpoliert.
50	0	71·0	100	39·3	200	28·2	
100	0	73·4	100	40·8	200	28·7	
200	0	77·0	100	42·8	200	30·0	
600	0	85·0	100	49·0	200	33·0	
1000	0	89·9	100	53·0	200	36·3	

Hinsichtlich der oben mitgeteilten Versuchsreihen ist zu bemerken, dass durch zu geringe Umsetzungsgeschwindigkeit verursachte Fehler als ausgeschlossen gelten können. Einerseits war im Verhältnis zu der durch besondere Versuche ermittelten Einstellungsgeschwindigkeit die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes belassene Zeit genügend lang bemessen, andererseits ist in dieser Hinsicht die Reellität der Gleichgewichtspunkte bei fast allen Reihen (bis auf ganz wenige, oben besonders gekennzeichnete Versuchsreihen, meist Vorversuche) durch beiderseitige Erreichung der Einstellung gewährleistet.

Schliesslich ist, da grundsätzlich auch mit der Möglichkeit von Störungen der zweiten Art (durch Nebenreaktionen) gerechnet werden musste, bei einer grossen Anzahl der Versuchsreihen auch der zeitliche Verlauf der Einstellung verfolgt worden. Insbesondere gilt dies für die zur Festlegung der Elementarkurven $\varphi = 0$ und $\chi = 0$ dienenden Reihen. Von den übrigen sind für jede der drei Gleichgewichtsarten (*Na*, *Ba*, *La*) wenigstens einige Einzelversuche in dieser Hinsicht verfolgt worden, bei *Na* sogar einige volle Reihen. Andeutungen von einseitig gerichteten, mit der Zeit eintretenden Verschiebungen durch eine merklich werdende Nebenreaktion wurden in keinem Falle beobachtet, so dass z. B. die oben mehrfach erwähnte Schwärzung des Bodenkörpers als für die Einstellungen belanglos angesehen werden kann und die mitgeteilten Versuchsdaten auch inbezug auf die letztbehandelte Frage als zuverlässig gelten können.

Da schliesslich jedes der oben hervorgehobenen Momente allen dadurch bedingten Fehlergrössen einen mehr oder weniger zufälligen Charakter verleiht, wird das Sicheinpassen der Reihen in das Gesamtbild den sichersten Massstab für den Grad ihrer individuellen Zuverlässigkeit bilden können.

Graphische Fehlererkennung und Ausgleichung, Ergänzung unvollständiger Reihen.

Im Hinblick auf den letzterwähnten Punkt ist es wertvoll zu beachten, dass z. B. der Schnittpunkt einer jeden Fällungskurve mit ihrer reziproken theoretisch auf der zugehörigen Äquivalenzpunktskurve $\chi(N) = 0$ liegen muss. Bei den *Na*- und *Ba*-Reihen liegen die Abweichungen völlig innerhalb der zu erwartenden Versuchsfehler (s. Fig. 4 und 5), für welche wohl neben Konzentrationsfehlern vorzugsweise kleine Temperaturdifferenzen der einzelnen Reihen gegeneinander verantwortlich zu machen sind. Bei den drei *La*-Reihen ist die Abweichung nicht unbedeutend (vgl. Fig. 5). Unter Berücksichtigung der (S. 61 u. 67) mehrfach hervorgehobenen, wesentlich grösseren Fehlerquellen dieser drei Reihen und einer im Verlaufe der Untersuchung hervorgetretenen, anscheinend grösseren Temperaturempfindlichkeit der betreffenden *La* enthaltenden Gleichgewichtslösungen wird man die Übereinstimmung wenigstens als befriedigend gelten lassen.

Die Kenntnis der charakteristischen Kurven im Verein mit einigen experimentell ermittelten $\Phi_{c_1 = \text{konst.}}$-Kurven gestattet leicht für eine beliebige Konzentration des zu fällenden Salzes von der zugehörigen Fällungskurve einige wichtige Punkte anzugeben. Um etwa ein Urteil über die Lage der Fällungskurve zu gewinnen, die zu der Konzentration *Na* acet. = konst. = 150 Milliäquivalent gehört, zieht man durch den zu diesem Werte gehörigen Punkt der Winkelhalbierenden S_0 die beiden Parallelen zu den Achsen aus (s. nachstehende Skizze Fig. 3 sowie Kurventafel Fig. 4).

Der Schnittpunkt der Parallelen zur Ordinatenachse mit $\varphi_{Na\ \text{acet.}}$ gibt den Punkt S_1 ($N = -32$ Milliäquivalent), den man durch eine Parallele zur Abszissenachse auf die Ordinatenachse selbst überträgt. Dieser Punkt A ist der Anfangspunkt der gesuchten Kurve. Die Parallele zur Abszissenachse durch S_0 liefert auf $\psi = 0$ den Schnittpunkt S_2. Man zieht durch S_2 die Parallele zur Ordinatenachse und erhält auf der Abszissenachse den Punkt B ($C_2 = 36$ Milliäquivalent), welcher ebenfalls ein Punkt der gesuchten Kurve ist. Der Schnittpunkt von $S_0 S_1$ mit $\chi(N) = 0$ liefert (bei $N = 75$ Milliäquivalent) den Äquivalenzpunkt C der Kurve. Verschiebt man schliesslich die beiden zunächst liegenden bekannten Kurven (*Na* acet. = konst. = 200 und *Na* acet. = konst. = 100 Milliäquivalent) parallel mit sich selbst mit ihren Äquivalenzpunkten bis nach C, so muss die gesuchte Kurve durch die Punkte A, B, C gehen und ständig zwischen jenen beiden Kurven verlaufen. Die reziproke Kurve $\Phi_{AgNO_3 = \text{konst.}}$ (zu $AgNO_3 = \text{konst.}$ Na acet. var.

= 150 Milliäquivalent) erhält man analog unter Benutzung der entsprechenden gestrichenen Punkte. Einige weitere wichtige Anhaltspunkte wird die folgende Arbeit bringen. Insbesondere wird sich zeigen, dass der rechts des Äquivalenzpunktes gelegene Kurvenast (bei abnehmender Absolutlöslichkeit des Bodenkörpers mit steigender Annäherung) durch eine geeignete Reduktion aus der entsprechenden

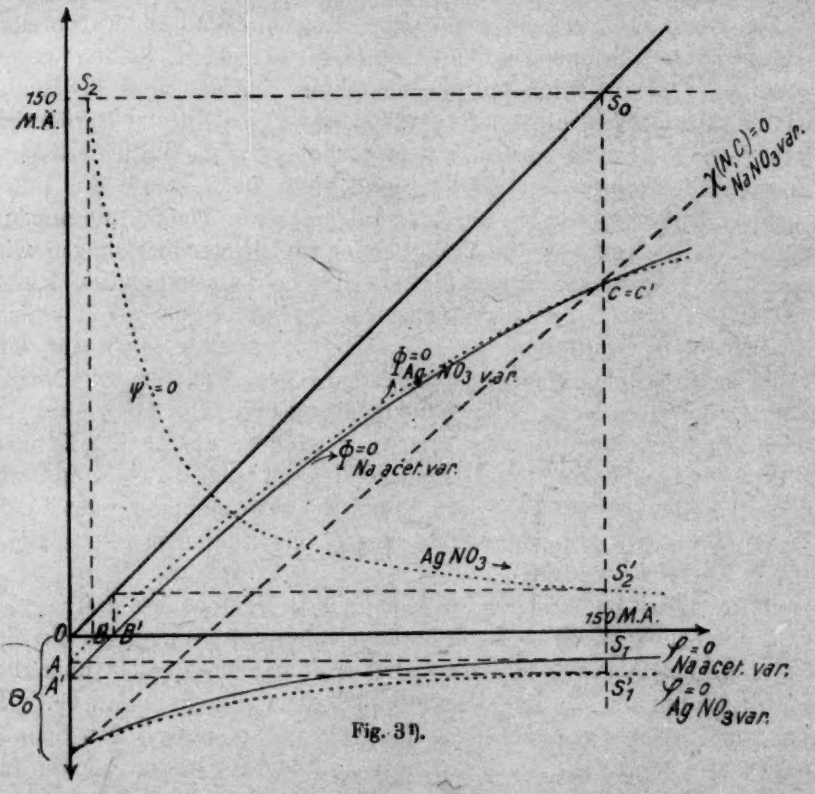


Fig. 3[1]).

charakteristischen $\varphi = 0$ Kurve gewonnen werden kann. Ferner übersieht man leicht an der Hand der obigen Skizze, dass in dem Masse, in welchem Θ_0 im Verhältnis zu $C_{\text{äqu.}}$ bzw. C_1 kleiner und kleiner genommen wird, auf die Kenntnis von $\psi = 0$ für obigen Zweck verzichtet werden kann. Einerseits rücken dann die beiden Punkte A und B sehr nahe zusammen, andererseits wird der untere Teil der

[1]) Die vorstehende Skizze ist rein schematisch. Die wirklichen für $AgNO_3 + Na$ acet. gültigen Masszahlen müssen auf der Kurventafel Fig. 4 nachgesehen werden.

Fällungskurve mit immer grösserer Annäherung in eine zur positiven Winkelhalbierenden parallelen Geraden durch A auslaufen. Es genügt demnach, falls es nur darauf ankommt, einen orientierenden Überblick über die Gestalt der Fällungskurven eines Salzpaares zu gewinnen, wenn die Gestalt der beiden Elementarkurven $\varphi = 0$ und $\chi = 0$, sei es auf experimentellem, sei es auf theoretischem Wege, hinreichend genau festgelegt ist.

Falls in einem Gleichgewichtsfelde von einer Art Fällungskurven eine grössere Anzahl bekannt ist, wie beispielsweise in Fig. 4 bei $\Phi_{AgNO_3 = \text{konst.}} = 0$ (ausgezogen), so kann man auf graphischem Wege leicht eine beliebige Kurve der reziproken Schar $\Phi_{Na\ \text{acet.} = \text{konst.}} = 0$ (punktiert) daraus gewinnen, indem man die erste Schar mit einer geeigneten Parallelen zur Ordinatenachse zum Schnitt bringt. Legt man diese Parallele z. B. durch den Abszissenpunkt $C_{\text{var.}} = 200$, so müssen die sämtlichen Schnittpunkte auf der direkt bestimmten Kurve $\Phi_{Na\ \text{acet.} = \text{konst.} = 200}$ wiederzufinden sein, da sie N-Werten entsprechen, $AgNO_3\ \text{var.}$ für die sämtlich $C_{Na\ \text{acet.}} = 200$ ist, während C_{AgNO_3} die Zahlenreihe $0 - 31{\cdot}30 - 50{\cdot}13 - 100{\cdot}35 - 200{\cdot}2$ durchläuft. Hierdurch ist gleichfalls eine Möglichkeit unabhängiger gegenseitiger Kontrolle der Versuchsreihen untereinander gegeben. Auch für die Interpolation fehlender oder für die Ergänzung experimentell unvollständiger Reihen oder zur Ausgleichung (wenn etwa bei zwei Reihen zum Zwecke strenger Vergleichbarkeit die konstant gehaltenen Konzentrationen genau gleich gemacht werden sollen), ist dieser Weg bisweilen von Wert.

Überblick über die Kurvenbilder.

Die obigen Versuchstabellen sind auf drei Kurventafeln (Fig. 4—6) zur Anschauung gebracht, von denen die erste das Gleichgewichtsfeld des Salzpaares *Na* acet. + $AgNO_3$ vor Augen führt, während die zweite (Fig. 5) die Veränderung dieses Feldes durch Neutralsalzzusatz und durch Wechsel eines Salztypes erkennen lässt. Auf einer dritten (Fig. 6) sind die beiden Elementarfälle der Löslichkeitsbeeinflussung nebeneinander dargestellt.

Ein Vergleich von Fig. 4 mit Fig. 1 lehrt, dass durch Hinzunahme der charakteristischen Elementarkurven und insbesondere des negativen Gebietes das ganze Bild wesentlich an Übersichtlichkeit gewonnen hat.

$\varphi = 0$. Die beiden Kurven $\varphi_{AgNO_3\ \text{var.}} = 0$ und $\varphi_{Na\ \text{acet. var.}} = 0$ (s. V. R. 17 und 18, auf Fig. 4 und 6) zeigen im untersuchten Bereiche in Übereinstimmung mit der Theorie und den schon vorliegenden

Messungen[1]) hyperbolischen Charakter. Man bemerkt eine deutliche Divergenz, die für $\psi = 0$ eine Unsymmetrie in bezug auf die beiden C-Achsen zur Folge hat und die sich auf sämtliche Paare reziproker Fällungskurven überträgt, für welche die Äquivalenzpunktskurve $\chi(N)=0$ der Ort der Überschneidungspunkte ist. Es liegt nahe, in dieser Divergenz einen Ausdruck der verschiedenen Grösse der Dissoziationskonstanten der beiden Salze $AgNO_3$ und Na acet. zu erblicken, die im vorliegenden Falle um reichlich eine Zehnerpotenz verschieden sein müssten. Dass dieser Schluss, wenn wie hier die beiden beeinflussenden Salze mit verschiedenen Ionen, Ag- und Acet-Ion zur Wirkung kommen, nicht zwingend ist, ergibt sich aus den im Teil IIb gemachten Bemerkungen (Kriterien, normales Verhalten der Salze betr.). Von vornherein kann zur Erklärung dieser Divergenz ebensogut geringe Neigung des Bodenkörpers zu einseitiger Komplexbildung mit Ag-Ion und ein dadurch bedingtes flach verlaufendes Minimum von $\varphi(\Theta) = 0$ bzw. Maximum von $\varphi(N) = 0$, wie ein komplizierteres Zerfallsschema des beeinflussenden Salzes $AgNO_3$ herangezogen werden. Inwieweit mittels Löslichkeitskurven die Entscheidung dieser Frage möglich ist, kann erst in einer späteren Arbeit auseinandergesetzt werden.

$\chi = 0$. Die Funktion $\chi(\Theta) = 0$ (s. V. R. 24a und 24b, Fig. 6), zeigt in ihrem ersten Teile ungefähr den von der Theorie geforderten parabolischen Charakter. Im Anfang ziemlich rasch ansteigend, verläuft sie nach und nach immer gestreckter, bei sehr grossen Konzentrationen tritt jedoch eine Abweichung von der Theorie ein, indem bei C etwa 3·5 norm. ein allerdings sehr flaches Maximum durchschritten wird[2]). Die Funktion $\chi(N) = 0$ (s. V. R. 24a, Fig. 4) hat einen wesentlich gestreckteren Verlauf, was nach der zeichnerischen Gewinnung $N = C - \Theta$ sofort einleuchtet (da N aus dem betreffenden Θ dadurch hervorgeht, dass von dem zu dem gleichen C gehörigen Punkt der positiven Winkelhalbierenden Θ senkrecht nach unten abgetragen wird). Nur bei den niedrigsten Konzentrationen oder sofern man längs der Kurve hinblickt, erkennt man die Abweichung von der Geraden, während die Divergenz gegen die positive Winkelhalbierende sehr deutlich hervortritt. Die praktische Bedeutung dieser Funktion beruht, wie schon oben angedeutet darauf, dass ihre Kenntnis gestattet, für jede beliebige Ausgangskonzentration jeweils den absoluten Löslichkeitsfehler bei Anwendung äquivalenter Mengen Fällungsmittel anzugeben.

[1]) Nernst loc. cit.; Arrhenius loc. cit.

[2]) Über den Verlauf der Funktionen $\chi = 0$ im Gebiete sehr grosser C vgl. insbesondere Hill und Simmons, loc. cit.

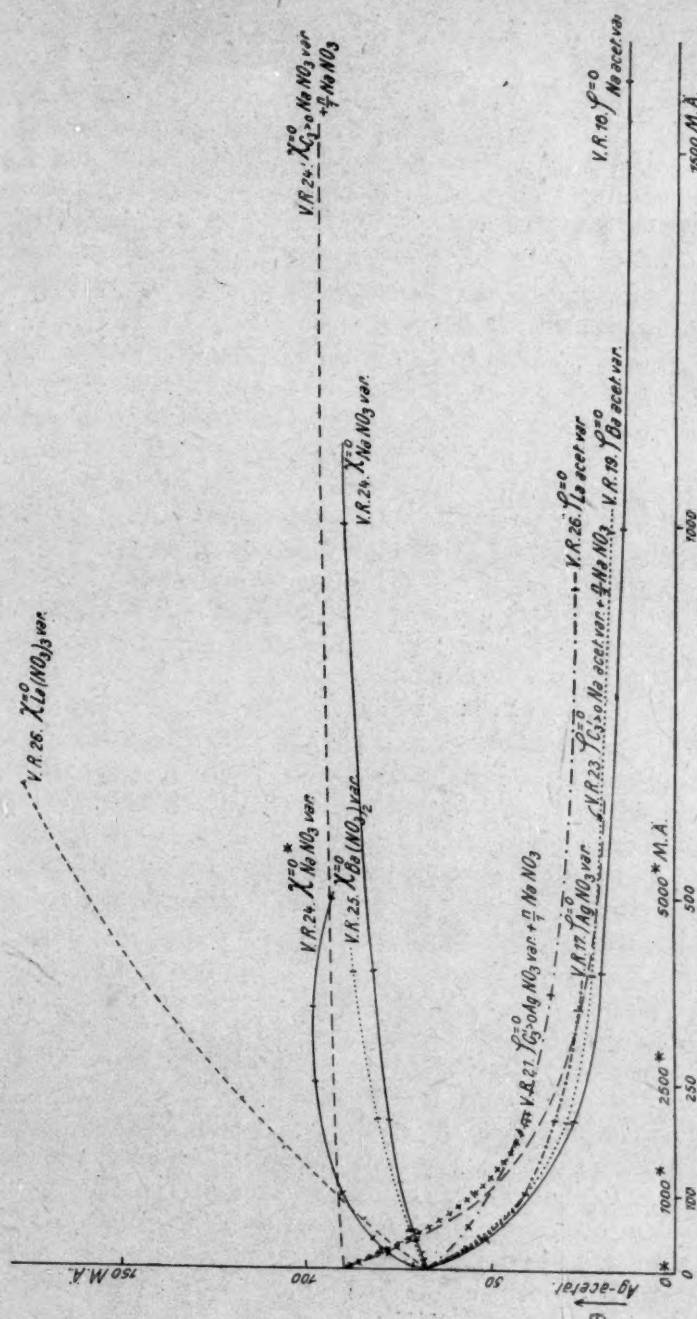


Fig. 6.

Der mit * bezeichnete Abszissenmasstab bezieht sich auf die durch das gleiche Zeichen gekennzeichnete Kurve.

$\psi = 0$ (s. Fig. 4, V. R. 27). Die Kurve, deren reziproke durch Spiegelung an der positiven Winkelhalbierenden in die erste übergeht, macht den Eindruck einer nicht ganz symmetrisch zu den Achsen liegenden, gleichseitigen Hyperbel. Die von der Kurve selbst und den beiden C-Achsen umschlossene Fläche ist das Gebiet stabiler homogener, untersättigter Lösungen, während rechts der Kurve das Gebiet der übersättigen Lösungen liegt, wo somit freiwillige Niederschlagsbildung eintritt. Die Bedeutung der Kurve für die Beurteilung der jeweiligen Empfindlichkeit einer Fällungsreaktion in ihrer Konzentrationsabhängigkeit liegt auf der Hand.

$\Phi_{C_1 = \text{konst.}} = 0$ (s. Fig. 4, V. R. 1—4, 5—8). Diese beiden Scharen von Kurven, über welche zu Beginn des theoretischen Teiles schon einiges gesagt ist, beanspruchen als eigentliche Fällungskurven analytisch ein besonderes Interesse. Eine genauere Betrachtung lehrt, dass die Äquivalenzpunktskurve nicht allein für alle Paare reziproker Kurven der Ort der Überschneidungspunkte ist, sondern auch die Kurven einer Schar jeweils in zwei Äste spaltet, von denen immer die rechts bzw. links von $\chi(N) = 0$ liegenden Kurvenzweige einen gewissen Parallelismus zeigen. Versucht man, die zu verschiedenen $C_1 = \text{konst.}$ gehörigen Kurven durch Paralleltranslation zur Deckung zu bringen, indem man ihre Äquivalenzpunkte auf der Äquivalenzpunktskurve hingleiten lässt, bis diese Punkte zusammenfallen, so zeigt sich trotz der augenscheinlichen Ähnlichkeit aller Kurven doch eine deutliche Divergenz. Beispielsweise nehmen die Kurventangenten im Äquivalenzpunkte mit wachsendem C_1 ständig steilere Lagen ein. In der folgenden Arbeit wird darauf hingewiesen werden, dass diese Tangenten einer Grenzlage zustreben, die, sofern man den Typ des Bodenkörpers und das beeinflussende Ion kennt, sofort angegeben werden kann (für obiges Beispiel binärer Salze ist dieser Grenzwert

$$\lim_{c_1 = \infty} \left[\frac{\partial N}{\partial C_2}\right]_{c_2 = c_1} = \lim_{c_2 = \infty} \left[\frac{\partial N}{\partial C_1}\right]_{c_1 = c_2} = \frac{1}{2}.$$

Für unsymmetrisch aufgebaute Bodenkörper sind die beiden Limes im allgemeinen voneinander verschieden.

Diese Divergenz kann ihre Ursache nur in der verschiedenen Menge des am Lösungsgleichgewichte beteiligten Neutralsalzes ($NaNO_3$) haben, wie man sofort erkennt, wenn man die oben (Teil IIb, S. 32 u. 33) definierten Grössen Δ als unabhängige, Θ als abhängige Veränderliche und C_3 als Parameter wählt. Alle (für positive Δ) rechts der Äquivalenzpunktskurve gelegenen Zweige der Φ-Kurven ordnen sich dann

der allgemeinen Gleichung

$$\varphi_{C_3>0}(\Theta, \Delta) = 0$$

unter, und nach der oben vorgenommenen Translation liegen immer Punkte übereinander, die zu dem gleichen Fällungsmittelüberschuss Δ gehören. Die Divergenz der Kurvenzweige kann somit lediglich durch Verschiedenheit des Parameters C_3' bedingt sein. Es sei deshalb die Aufmerksamkeit nunmehr auf diesen Punkten gelenkt.

$C_3 > 0$. Die entsprechenden Kurven sind auf Fig. 5 und 6 wiedergegeben. Schon ein flüchtiger Blick auf die entsprechenden mit und ohne Zusatz von $NaNO_3$ hergeleiteten Gleichgewichtskurven lehrt, dass dieser Einfluss recht bedeutend werden kann.

Ein Vergleich der entsprechenden $\varphi(N) = 0$ und $\varphi(\Theta) = 0$-Kurven (V. R. 21 und 22 mit 17 und V. R. 23 mit 18 auf Fig. 5 und 6) zeigt, dass die $\varphi_{C_3>0} = 0$ zunächst viel tiefer bzw. höher einsetzen als die dem Parameter $C_3 = 0$ entsprechenden Kurven (die Anfangspunkte für $C = \Delta = 0$, Θ_0' bzw. $-N_0'$ entnimmt man aus $\chi(\Theta, C) = 0$ für $C = 500$ und $C = 1000$), dafür aber sofort wesentlich steiler beginnen und rascher ihrem Grenzwerte zustreben.

Für $\chi_{C_3>0}(\Theta) = 0$, die man aus $\chi(\Theta) = 0$ durch entsprechende Verschiebung des Koordinatenanfangspunktes um C_3' erhält (V. R. 24′ und V. R. 24, siehe Fig. 6), liegt die Änderung entgegengesetzt, insofern als die Kurve bei demselben Θ_0' einsetzend wie die entsprechende $\varphi_{C_3>0} = 0$ wesentlich gestreckter verläuft. $\chi_{C_3>0}(N) = 0$ ist noch geradenähnlicher als $\chi(N) = 0$ und divergiert nur kaum merklich gegen die positive Winkelhalbierende (siehe Fig. 5, V. R. 24 und 24′). Man erwägt leicht, dass zwischen den Verschiebungen der φ- und χ-Kurven durch Zusatz von Neutralsalz ein gewisser Zusammenhang bestehen muss, der auch bei Wechsel eines Salztypes wenigstens qualitativ in derselben Weise zur Geltung kommen muss. Während $\varphi(N) = 0$ und $\chi(N) = 0$ sich stets gleichzeitig heben und senken, nähern oder entfernen sich $\varphi(\Theta) = 0$ und $\chi(\Theta) = 0$ immer gleichzeitig der durch Θ_0' gelegten Parallelen zur Abszissenachse.

Für die Tangenten im Anfangspunkte der beiden Kurven $\varphi = 0$ und $\chi = 0$ folgt aus den oben (Teil IIc, S. 45 u. 46) für binäre Salze abgeleiteten Elementarfunktionen:

$$\lim_{C=0} \frac{\partial N_\varphi}{\partial C} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \alpha \vartheta_0} \quad \text{und} \quad \lim_{C=0} \frac{\partial N_\chi}{\partial C} = \frac{1}{1 + \alpha \vartheta_0}$$

also, sofern man die beiden Ausdrücke mit N_φ' und N_χ' abkürzt:

$$q = \frac{N_\varphi'}{N_\chi'} = \frac{1}{2}.$$

Da die beiden Kurven $\varphi_{Ag\,NO_3\,\text{var.}} = 0$ und $\varphi_{Na\,\text{acet.var.}} = 0$ zu $\chi_{NaNO_3\,\text{var.}} = 0$ in genau der gleichen Beziehung stehen, muss zu strengem Vergleich eine geeignete Mittelkurve ausgezogen werden. Dass die Beziehung nahezu stimmt, erkennt man schon bei Benutzung roher Hilfsmittel zur Winkelmessung. Man entnimmt aus der Zeichnung etwa:

$C_3 = 0$		$C_3 = 1000$ Milliäquivalent	
N'_φ $\begin{matrix} Ag\,NO_3\ 0{\cdot}38 \\ Na\ \text{acet.}\ 0{\cdot}44 \end{matrix}$	$= 0{\cdot}41\ (0{\cdot}44)$	N'_φ $\begin{matrix} Ag\,NO_3\ 0{\cdot}49 \\ Na\ \text{acet.}\ 0{\cdot}51 \end{matrix}$	$= 0{\cdot}49$
$N'_\chi\ NaNO_3$	$= 0{\cdot}89\ (0{\cdot}88)$	$N'_\chi\ NaNO_3$	$= 0{\cdot}99$
q	$= 0{\cdot}46\ (0{\cdot}50)$	q	$= 0{\cdot}495$

Die eingeklammerten Zahlen sind nach der Formel

$$N'_\varphi = \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\alpha\vartheta_0}$$

usw. berechnet. Für die Θ-Kurven ist die Beziehung naturgemäss ein wenig komplizierter.

Sehr stark äussert sich der Einfluss von vornherein zugegebenen Neutralsalzes bei $\psi = 0$ (siehe Fig. 5, R. 27 und 30—32). Das Gebiet, innerhalb dessen Fällungen nicht auskommen können, ist ganz bedeutend erweitert. Die Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen wird demzufolge durch ionenfremdes, an der Reaktion scheinbar unbeteiligtes Neutralsalz ganz wesentlich erniedrigt[1]). Dieser besonders auch für die qualitative Analyse wichtige Punkt verdient besonders deshalb Beachtung, weil, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird, die relative Erhöhung der Löslichkeit bei gleichen Absolutbeträgen an zugesetztem Neutralsalz nahezu unabhängig von der Absolutlöslichkeit des Bodenkörpers ist und bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer (mit dem letzteren ionenfremder) Neutralsalze sich die Wirkungen ungefähr addieren. Dem flachen Maximum von $\chi(\Theta) = 0$ zufolge, rücken die Kurven $\psi_{C_3>0} = 0$ nicht beliebig weit nach rechts, es wird vielmehr im Gegensatz zur Forderung der Theorie ein Umkehrpunkt erreicht (für $NaNO_3$ bei etwa 3·5 norm.).

Ein Vergleich der eigentlichen Fällungskurven mit den einem Zusatz von von vornherein zugegebenen $NaNO_3$ entsprechenden lässt erkennen, dass die Fällung wesentlich später einsetzt und die gebildete Niederschlagsmenge stets bedeutend hinter der normalerweise gebildeten zurückbleibt (siehe Fig. 5, V. R. 9—11 bzw. 2 und 6). Ein Vergleich der $\frac{n}{1}$, $\frac{n}{2}$ und 0 $NaNO_3$ entsprechenden Kurven zeigt wiede-

[1]) Vgl. Guchmann, Untersuchungen über die Empfindlichkeit einiger chemischer Reaktionen, Diss. Leipzig 1914, S. 13, 28ff.; ferner Richards und Wells, Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, (1905), S. 87.

rum, dass die ersten Zusätze wesentlich stärker löslichkeitserhöhend, also fehlervergrössernd wirken als spätere.

Salztyp. Vergleicht man schliesslich auf Fig. 5, die zu verschiedenem Salztyp gehörigen Kurven (s. V. R. 12—16, 19—20, 25—26, 28—29) miteinander, so bemerkt man im allgemeinen dieselben Regelmässigkeiten, nur dass einige Merkmale noch augenfälliger hervortreten. Insbesondere fällt einerseits der nahe Parallelismus zwischen den *Na*- und *Ba*-Kurven, und andererseits die ziemlich bedeutende Divergenz der *La*-Kurven von den beiden erstgenannten auf. Eine Erklärung vermag erst die quantitative Betrachtung zu geben.

Die nahe Kongruenz der beiden reziproken Kurven

$$\Phi_{\substack{AgNO_3\,\text{var.}\\ Ba\,\text{acet.}=\text{konst.}}} = 0 \quad \text{und} \quad \Phi_{\substack{AgNO_3=\text{konst.}\\ Ba\,\text{acet. var.}}} = 0,$$

die in dem nahen Zusammenfallen von

$$\varphi_{AgNO_3\,\text{var.}} \quad \text{und} \quad \varphi_{Ba\,\text{acet. var.}}$$

ihre Bestätigung findet, kommt vor allem in der Symmetrie von $\psi_{\substack{Ba\,\text{acet.}\\ AgNO_3}}$ zum Ausdruck, deren Kurvenzweige durch Spiegelung an der positiven Winkelhalbierenden sehr nahe ineinander übergehen. Bei den *La*-Reihen, wo die Divergenz von $\varphi_{AgNO_3\,\text{var.}}$ und $\varphi_{La\,\text{acet. var.}}$ eine bedeutendere Divergenz der beiden reziproken $\Phi_{La\,\text{acet.}\,AgNO_3} = 0$-Reihen erwarten liess, ist die nahe Parallelität im mittleren Teile der Kurven vielleicht nicht ganz reell. Der letzte Punkt von $\Phi_{\substack{La\,\text{acet.}=\text{konst.}\\ Ag\,NO_3\,\text{var.}}} = 0$, der nicht unbeträchtlich höher liegen müsste, ist anscheinend durch einen Fehler entstellt.

Immerhin erkennt man deutlich, dass in den zu den drei verschiedenen Salztypen gehörigen Φ-Kurven die Verschiedenheit der N-Werte in erster Linie durch die starke Divergenz der Äquivalenzpunktskurven $\chi(N) = 0$ und erst in zweiter Linie durch jene der φ-Kurven bedingt wird.

Es ist dies nur ein anderer Ausdruck für die mehrfach hervorgehobene Tatsache, dass den beiden Elementarkurven $\varphi = 0$ und $\chi = 0$ ein ganz verschiedener Charakter zukommt. Während die Kurven der ersten Art einer gemeinschaftlichen Asymptote zustreben, so dass sich die anfänglichen Unterschiede bei im Vergleich zu Θ_0 grossen C wenigstens teilweise wieder verwischen, fehlt der zweiten Gruppe von Kurven eine im endlichen gelegenen Asymptote. Obwohl auch hier in allen Fällen theoretisch die gleichen Grenzlagen erstrebt werden:

$$\left(\lim_{C=\infty} \frac{\partial \Theta}{\partial C} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \lim_{C=\infty} \frac{\partial N}{\partial C} = 1\right),$$

vergrössern sich die Abstände der Kurven voneinander ständig im ganzen endlichen Gebiet.

Auf diese und ähnliche Fragen im einzelnen einzugehen, wird das Ziel der folgenden Arbeit sein, die in erster Linie den quantitativen Vergleich der experimentell gefundenen Elementarfunktionen mit den aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Beziehungen bringen wird. Die (Teil II) vorausgeschickten theoretischen Betrachtungen dürften gezeigt haben, dass — ohne der Allgemeinheit der Beweisführung zu schaden — es genügen wird, für die drei Elementarfunktionen bzw. deren Verallgemeinerungen den Vergleich von Rechnung und Experiment durchzuführen. Es wird jene Arbeit ferner zeigen, in welchem Sinne die einzelnen Kurven sich verschieben müssen, wenn man von leichten zu schwerer löslichen Salzen übergeht, um so die Übertragung des hier gewonnenen Gleichgewichtsbildes auf analytisch interessierende Gleichgewichtsfälle zu ermöglichen.

Zum Schlusse sei noch eine kleine Rechnung angefügt, die darlegen soll, in welcher Weise man das Kurvensystem benutzen kann, um Einsicht in die jeweils zu erwartenden Fehlergrössen zu gewinnen.

Es seien angewandt 100 Milliäquivalent $AgNO_3$, das durch *Na* acet. als Fällungsmittel möglichst vollständig ausgefällt werden soll. Der Fällungsmittelüberschuss betrage 50 Milliäquivalent, das Gesamtvolum 1000 ccm. Aus Fig. 4 V. R. 6 entnimmt man für *Na* acet. = 150 Milliäquivalent, dass $47\frac{1}{2}\,\%$ des Silbers als *Ag* acet. ausgefällt werden, während der Rest von $52\frac{1}{2}\,\% = f_1$ in Lösung bleibt. Die Restlösung kann man sich auch so entstanden denken, dass 100 Milliäquivalent $NaNO_3$ + 50 Milliäquivalent *Na* acet. zunächst in 1000 ccm gelöst worden sind und dass die erhaltene Lösung hierauf mit festem *Ag* acet gesättigt worden ist. Durch Eindampfen werde die Lösung nunmehr auf den zehnten Teil ihres ursprünglichen Volumens gebracht. Das Lösungsgleichgewicht wird jetzt durch V. R. 23, Fig. 5 dargestellt: 1000 Milliäquivalent $NaNO_3$ in 1 l, *Na* acet. var. Dem Punkte *Na* acet. = 500 Milliäquivalent entspricht eine Löslichkeit des Silberacetats von etwa 20 Milliäquivalent in 1 l, also 2 Milliäquivalent auf die noch vorhandenen 100 ccm Lösung. Von der ursprünglich zu fällenden *Ag*-Menge bleiben somit $2\,\% = f_2$ in Lösung, während insgesamt 98 % gefällt werden. In der folgenden Tabelle sind für verschiedene Fällungsmittelüberschüsse die zugehörigen Fehlergrössen f_1 und f_2 eingetragen. f_1 gibt jeweils den Fehler bei einmaliger direkter Fällung aus einem Gesamtvolumen von 1000 ccm, f_2 den Fehler nach Eindampfen auf ein Zehntel des Volumens.

Nr.	Fällungsüberschuss: Absoluter Δ	Fällungsüberschuss: Relativer $\frac{\Delta}{\Theta_0}$	Fällung I in %	f_1 in %	Fällung I und II in %	f_2 in %	$\frac{f_2}{f_1}$
1	0 M.Å.	0	28·5	71·5	91	8·9	0·124
2	33·4 „ „	0·5	42·5	57·5	93	2·8	0·049
3	50 „ „	0·75	47·5	52·5	98	2·3	0·043
4	100 „ „	1·5	60	40	98·5	1·5	0·037
5	200 „ „	3	71	29	99	1	0·035
6	665 „ „	10	<84	>16	—	—	—
7	1330 „ „	20	<86	>14	—	—	—

Die Zahlen der beiden letzten Reihen sind V. R. 18, Fig. 6 entnommen. Alle Zahlen sind abgerundet.

Man erkennt, dass es bei weitem zweckmässiger ist (wie etwa bei 3) mit kleinen Fällungsmittelüberschüssen zu arbeiten und sodann Korrekturbestimmungen auszuführen, als nur einmal zu fällen und von vornherein bedeutende Überschüsse anzuwenden (wie etwa bei 6 oder 7), die abgesehen von der Materialverschwendung in sehr vielen Fällen Nachteile anderer Art zur Folge haben.

In bezug auf die Übertragung dieser Darlegung auf schwer- und schwerstlösliche Salze sei hier einer späteren Arbeit soviel vorausgenommen, dass für kleine Θ_0 selbstredend die f_1 von vornherein wesentlich kleiner sind, dass aber bei Anwendung gleicher relativer Fällungsmittelüberschüsse $\frac{\Delta}{\Theta_0}$ der Fehlerquotient $\frac{f_2}{f_1}$ sich nur verhältnismässig wenig ändert.

Zusammenfassung.

Für die theoretische Bearbeitung des Gleichgewichtsproblems

$$a\underset{\text{gelöst}}{A_m S_n} + b\underset{\text{gelöst}}{B_o R_p} \rightleftarrows c\underset{\text{fest}}{A_q R_r} + d\underset{\text{gelöst}}{B_s S_t}$$

ergeben sich einige wichtige allgemeine Gesichtspunkte aus der Betrachtung eines derartigen Gleichgewichts als trivariantes Dreiphasengleichgewicht. Es folgt daraus die Darstellbarkeit der Abhängigkeitsbeziehung zwischen einer beliebigen inneren (abhängigen) und bei konstanter Temperatur zwei äusseren (unabhängigen) Veränderlichen (Konzentrationen) durch ein System von Raumkoordinaten:

$\Phi_I\,(N,\ C_1,\ C_2\,[C_3],\ \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \varkappa\ L) = 0.$

N = umgesetzte Menge Bodenkörper für 1 l Lösung $(A_q R_r)$: positiv, wenn ausgefällt, negativ, wenn gelöst.

C_1 = Angewandte Konzentration des zu fällenden Salzes (A_mS_m).
C_2 = „ „ „ fällenden Salzes (B_0R_p).
C_3 = „ „ „ mit dem Bodenkörper ionenfremden Neutralsalzes (B_sS_l), falls vor Beginn der Reaktion zugegeben.
$\alpha, \beta, \gamma, \varkappa$ = (reziproke Ostwaldsche) Massenwirkungskonstante.
L = Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Bodenkörpers.

Daneben erweist sich eine zweite, durch Einführung anderer Veränderlicher erhaltene Form der Darstellung als zweckmässig:

$\Phi_{II}(\Theta, C_3', \Delta) = 0.$
$\Theta = C_1 - N$ = Löslichkeitsfehler der Bestimmung.
$\Delta = C_2 - C_1$ = Fällungsmittelüberschuss.
$C_3' = C_1 + C_3$ = Gesamtneutralsalzmenge (B_sS_l), aus welcher zusammen mit überschüssigem Bodenkörper und dem Fällungsmittelüberschuss Δ das Lösungsgleichgewicht ebenfalls aufgebaut werden kann.

Gewisse Sonderannahmen über die Variablen führen auf drei Elementarfunktionen, die bestimmten Ebenenschnitten durch die Raumfläche $\Phi = 0$ entsprechen und deren theoretische und experimentelle Kenntnis auch den allgemeinen Fall beherrschen lässt.

$\varphi = 0$ stellt die Löslichkeitsbeeinflussung des schwer löslichen Bodenkörpers (A_qR_r) durch ein Salz mit gleichem Ion (A_mS_n bzw. B_0R_p) dar.
$\chi = 0$ bedeutet die Löslichkeitsbeeinflussung (von A_qR_r) durch ein mit dem Bodenkörper ionenfremdes Neutralsalz (B_sS_l).
$\psi = 0$ ist die Kurve zugeordneter Sättigungskonzentrationen (an A_qR_r) für die beiden einander fällenden Salze (A_mS_n und B_0R_p).

Die Einführung jeweils einer der Grössen C_3', Δ, C_3 als Parameter führt auf die entsprechenden, durch Kombination der Einflüsse hervorgehenden Verallgemeinerungen:

$$\varphi_{C_3'>0} = 0, \quad \chi_{\Delta>0} = 0, \quad \psi_{C_3>0} = 0,$$

wo die angeschriebenen Indizes die betreffenden Parameter bedeuten und deren Nullsetzen auf obige Elementarfunktionen zurückführt.

Durch spezielle Voraussetzungen über die Konstanten des Systems — Einführung des einkonstantigen Massenwirkungsgesetzes und des Nernst-Noyesschen Löslichkeitsgesetzes — ergeben sich die

für den Vergleich mit dem Experiment erforderlichen speziellen Abhängigkeitsbeziehungen. Bei der Auswertung der diesbezüglichen Gleichungsschemata werden die üblichen Vernachlässigungen und zur Erleichterung der Auflösbarkeit bisher stets eingeführten Vereinfachungen oder Sonderannahmen vermieden, um so eine mathematisch strenge allgemeine Lösung zu erhalten, die für das Beispiel:

$$\underset{\text{gelöst}}{AS} + \underset{\text{gelöst}}{BR} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{AR} + \underset{\text{gelöst}}{BS}: \quad \frac{\widehat{AS}}{A^+ \cdot S^-} = \alpha \ldots \quad A^+ \cdot R^- = L \text{ usw.}$$

auch algebraisch durchgeführt wird. Die Auswertung geschieht unter Zuhilfenahme der Cayleyschen Methode mittels Determinanten (für obiges Beispiel 20reihige Matrix).

Die experimentelle Bearbeitung beginnt mit der Untersuchung einiger Fehlerquellen, woran sich die Beschreibung der benutzten Arbeitsmethoden schliesst. Das umfangreiche, in einer Reihe von Tabellen zusammengestellte und auf mehreren Kurventafeln zur Anschauung gebrachte Versuchsmaterial bezieht sich auf Silberacetat als schwerlöslichen Bodenkörper und auf die Umsetzungsgleichgewichte:

$$Na \text{ acet.} + AgNO_3 \rightleftarrows Ag \text{ acet.} + NaNO_3,$$
$$Ba(\text{acet.})_2 + 2\,AgNO_3 \rightleftarrows 2\,Ag \text{ acet.} + Ba(NO_3)_2,$$
$$La(\text{acet.})_3 + 3\,AgNO_3 \rightleftarrows 3\,Ag \text{ acet.} + La(NO_3)_3.$$

Eine kurze, wesentlich qualitativ gehaltene Schlussbetrachtung bestätigt an der Hand des experimentell ermittelten Kurvenmaterials die Richtigkeit der entwickelten theoretischen Grundsätze, insofern als im allgemeinen die Gestalt der Kurven und ihre Lage zueinander mit den Forderungen der Theorie übereinstimmt.

In bezug auf die quantitative Auswertung des Versuchsmaterials und die Übertragung der gewonnenen Gesichtspunkte auf schwer- und schwerstlösliche Salze wird auf eine spätere Arbeit verwiesen.

Von speziellen Ergebnissen seien noch hervorgehoben:

1. Für die Geschwindigkeit und Schärfe der Gleichgewichtseinstellungen ist der Verteilungszustand des Bodenkörpers von entscheidender Bedeutung (s. S. 50ff.).

2. Die Haltbarkeit bzw. Zersetzlichkeit von festem *Ag* acet. in Berührung mit wässerigen Lösungen hängt (in Ergänzung zu den Beobachtungen Nernsts) abgesehen von der Temperatur sehr wesentlich von dem Reinheitsgrade der benutzten Salze ab (s. S. 52, 53).

3. Fällungen von $BaSO_4$ in Gegenwart von *Ag*-Salz beweisen, dass die occludierten *Ag*-Mengen sehr stark durch die Korngrösse und

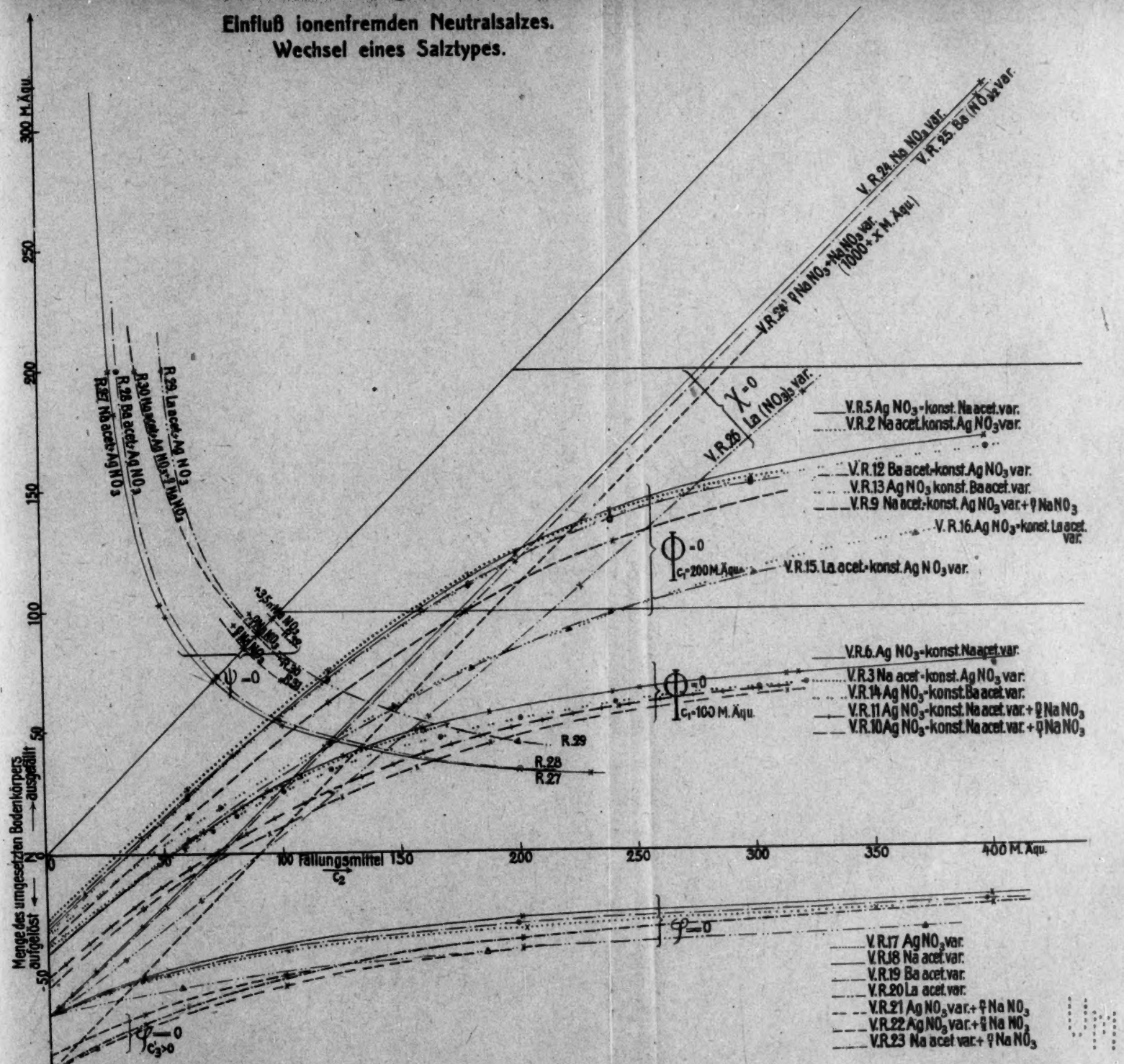
Bildungsgeschwindigkeit des ausfallenden Niederschlages und die mehr oder weniger grosse Sättigung der Lösungen an *Ag*-Salz beeinflusst werden (s. S. 57).

Zum Schlusse dieser Arbeit möchte ich insbesondere meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Le Blanc, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität, und Herrn Prof. Dr. W. Böttger, Vorstand der chemischen Abteilung, meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die zahlreichen Anregungen, die jederzeit äusserst bereitwillig gewährte Unterstützung und das lebhafte Interesse an dieser Arbeit.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Fig. 5

Einfluß ionenfremden Neutralsalzes.
Wechsel eines Salztypes.



Bildungsgeschwindigkeit des ausfallenden Niederschlages und die mehr oder weniger grosse Sättigung der Lösungen an *Ag*-Salz beeinflusst werden (s. S. 57).

Zum Schlusse dieser Arbeit möchte ich insbesondere meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Le Blanc, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität, und Herrn Prof. Dr. W. Böttger, Vorstand der chemischen Abteilung, meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die zahlreichen Anregungen, die jederzeit äusserst bereitwillig gewährte Unterstützung und das lebhafte Interesse an dieser Arbeit.

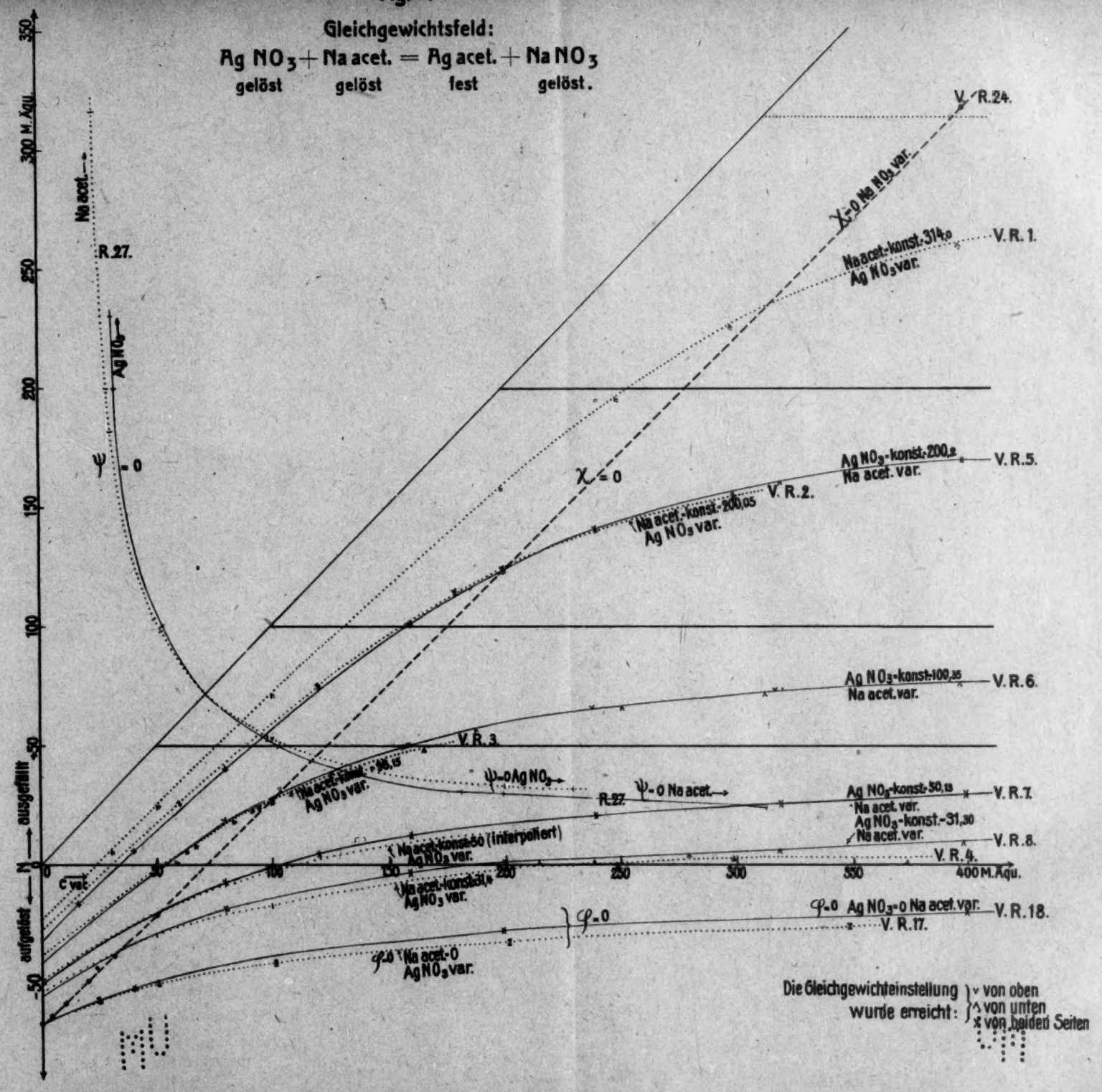
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Fig. 4

Gleichgewichtsfeld:

$AgNO_3$ + Na acet. = Ag acet. + $NaNO_3$

gelöst gelöst fest gelöst.



Zur Deutung der elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams.

Von

Gertrud Aronheim.

(Mit 24 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 11. 20.)

Einteilung.

Seite

I. Einleitung: Historisches 96
II. Bestätigung der Versuche von Coehn 97
III. Quantitative Messungen:
1. Die Abhängigkeit der Ladungserscheinungen 101
a) Von der Temperatur.
b) Von beschleunigender oder verzögernder Spannung.
c) Von der Höhe der Auffangplatte (Reichweite).
2. Nebelbildung 108
3. Menge des Ammoniums im Amalgam und Bemerkungen über den Vorgang des Zerfalls 109
IV. Versuche zur Deutung des Ammoniumphänomens:
1. Mögliche Deutungen 113
2. Das Ammoniumphänomen als Analogon des Ladungseffektes beim Perlen von Gasen durch Flüssigkeiten 115
a) durch reines Quecksilber.
α) Wasserstoff als Versuchsgas.
Über das Auftreten einer Ladung und ihre Abhängigkeit von Feuchtigkeit, Rohrstellung, Druck, Plattenhöhe und angelegter Spannung.
β) Kohlensäure als Versuchsgas.
Über das Auftreten einer Ladung und ihre Grösse, sowie über die Analogie mit dem Wasserstoff in der Abhängigkeit von Druck und angelegter Spannung.
γ) Ammoniak als Versuchsgas.
Prüfen auf das Auftreten einer Ladung (kein Effekt).
b) Durch Amalgame.
α) Zink wurde in Spuren im Quecksilber gelöst.
β) Amalgame stärkerer Zinkkonzentration.
γ) Negative Träger als Kriterium für Verunreinigung des Quecksilbers.
V. Schlussbetrachtungen:
1. Über den Mechanismus der Erscheinungen 128
2. Über die Versuche McCoys 130
3. Diskussion der Ergebnisse von de Broglie und Becker im Vergleich zu den hier vorliegenden Resultaten 130

I. Historisches.

Nachdem im Jahre 1890 von Le Blanc[1]) durch Potentialmessungen festgestellt war, dass das Ammonium im Amalgam als ein den Alkalien ähnliches Metall vorhanden ist, blieb diese Substanz der Ausgangspunkt neuer Untersuchungen.

Während Landolt sich seinerzeit vergeblich bemüht hatte, eine Kupfersulfatlösung mittels Amoniumamalgam zu reduzieren, war Coehn[2]) derselbe Versuch, und auch die Reduktion von Zink und sogar von Barium, durch Anwendung tiefer Temperaturen gelungen. Das Ausbleiben der früheren Landoltschen Versuche fand seine Erklärung darin, dass zwei Reaktionen anzunehmen sind, die eine, in der sich das Ammonium wie ein Metall verhält und unter Aufnahme einer positiven Ladung nach dem Schema:

$$NH_4 + \oplus = NH_4^{\cdot}$$

reagiert, die andere, in der es in seine Bestandteile $NH_3 + H$ zerfällt. Geht die letztere Reaktion schon bei Zimmertemperatur sehr viel schneller als die erstere vor sich, so ist damit das Fehlschlagen des Landoltschen Versuches bei gewöhnlicher Temperatur erklärt.

Auf diesen letzten Zerfall gründet nun Coehn seine weiteren Untersuchungen[3]), indem er vermutete, dass vielleicht beim Übergang des Metalls NH_4 in die Nichtmetalle NH_3 und H — durch den „Rückgang der Dissoziation innerhalb der Materie“ — geladene Teilchen in den freien Raum austreten.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass Quecksilber in einem kleinen Glasgefäss elektrolytisch mit Ammonium beladen, aus dem Elektrolyten herausgezogen und mit einem Elektrometer verbunden wurde. Dabei zeigte sich eine negative Aufladung des Quecksilbers. Wurde eine Platte oberhalb des Quecksilbergefässchens mit dem Elektrometer verbunden, so konnte man an ihr — nach dem gleichen Prozess — positive Aufladungen erkennen. Coehn spricht von einer Aussendung positiver Teilchen, die er mit Hilfe einer am Quecksilber angelegten Spannung verstärken kann. Negative Träger wurden bei diesen Versuchen nicht bemerkt. Entsprechend den früheren Versuchen zur Feststellung der Metallnatur des Ammoniums war bei höherer Temperatur (30°) der Zerfall fast momentan, während er bei

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 19 (1890).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 430 (1900).

[3]) A. Coehn, Nachrichten d. K. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen. Mathemat.-phys. Klasse (1906) (1. u. 2. Mitteilung). Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 609 (1906).

15° sehr langsam vor sich ging. Das gesuchte Phänomen des Auftretens elektrischer Erscheinungen beim Zerfall von Ammoniumamalgam hat sich also deutlich nachweisen lassen. Es fragt sich aber, ob darin notwendig eine Bestätigung der zum Ausgang genommenen Anschauung erblickt werden muss, oder ob die gefundenen Erscheinungen anders zu erklären sind.

Es liegt nahe, einen Zusammenhang zu suchen mit den Ladungserscheinungen beim Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten, die von Lenard zugleich mit dem Wasserfalleffekt gedeutet und von Coehn und Mozer[1]) in ihrer Abhängigkeit von einer Reihe von Faktoren untersucht worden sind. Einen solchen Zusammenhang vermutet bereits die im Jahre 1912 erschienene Arbeit von McCoy[2]). In anderer Anordnung mit grösseren Mengen des Ausgangsproduktes arbeitete er über die gleiche Materie, bestätigte die Beobachtungen von Coehn und weist darauf hin, dass neben den positiven auch negative Träger ausgesandt werden — erstere in weitaus grösserer Zahl. Interessant ist es weiter, dass er das umgekehrte Verhältnis von positiven zu negativen Teilchen findet, sobald er zu organischen Ammoniumamalgamen übergeht, die er aus alkoholischen Lösungen von organischen Ammoniumverbindungen elektrolytisch darstellt.

II. Bestätigung der Versuche von Coehn.

Mit einem den Coehnschen Beschreibungen analog aufgebauten Apparat werden zunächst die Erscheinungen nachgeprüft (vgl. Fig. 1). Das Wesentliche der Apparatur ist das Quecksilbergefäss K. Hebt man das über die beiden Rollen R geführte Gewicht G, so taucht K in ein grösseres Gefäss mit der Elektrolysenflüssigkeit einer etwa 2%igen Lösung von Ammonoxalat ein, die — gegenüber den anderen Ammoniumsalzlösungen — den Vorteil gewährt, dass die Anodengase aufsteigen und die Lösung nicht allmählich sauer wird. Zugleich schliesst ein Draht, der beim Herablassen von K in ein Quecksilbernäpfchen Q_1 eintaucht, den Stromkreis. Bei K als Kathode bildet sich Ammoniumamalgam. Das Gefässchen K wird dann mit Hilfe des Gewichtes G wieder gehoben — bis 2 cm unter die Metallplatte Pl. Das Elektrometer — es wurde zunächst das Elektrometer von Wulf benutzt — kann nach Belieben mit K oder Pl verbunden werden, je

[1]) Ann. d. Physik **43**, 1048 (1914).
[2]) Journ of Phys. Chem. **16**, 261 (1912).

nachdem man die eigene Aufladung des Quecksilbers oder die der Gase messen will, die die Folge des Amalgamzerfalls sind. In den ersten Versuchen bestand das Gefäss bei K aus Glas. Quecksilbermenge, Stromstärke und Zeitdauer der Elektrolyse wurden so abgeglichen, dass der Strom durch Emporziehen des Ammoniumamalgams unterbrochen wird, bevor noch die bei stärkerer Beladung auftretende schwammige Struktur des Amalgams sichtbar wird. Die Kuppe des Quecksilbers im emporgezogenen Gefässchen ist etwas in die Höhe gewölbt, aber völlig blank, nachdem die anfänglich darüberstehende aufschäumende Flüssigkeit wenige Sekunden nach dem Hochziehen

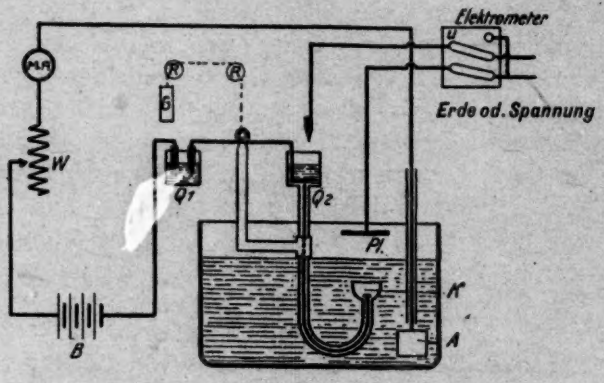


Fig. 1.

B = Batterie W = Widerstand $M.A.$ = Milliamperemeter
U = Umschalter R = Rollen G = Gewicht
K = Quecksilberkathode Pl = Metallplatte A = Anode aus Platin
Q = Quecksilbertauchkontakte D = Ammonoxalatlösung

abgeschleudert wurde. Nur am Rande zwischen Kuppe und Glas setzten sich kleine Wassertröpfchen fest, die bei Anwendung eines Platingefässes, wie man es für die folgenden Versuche verwandte, vermieden werden konnten. Bei der Elektrolyse amalgamierte sich das Platin, sodass eine innigere Berührung zwischen Quecksilber und Gefäss stattfand und jetzt auch die letzten Spuren Feuchtigkeit abgeschleudert wurden. Die Messungen ergaben infolgedessen gleichmässigere Werte — besonders bezüglich der Zeit des Einsetzens. Man konnte genau beobachten, dass im Augenblicke des Abschleuderns der Flüssigkeit — wenn die metallische Oberfläche die Fähigkeit gewonnen hat, einen Hauch auf sich zu kondensieren — die elektrischen Erscheinungen auftreten. Während der Dauer des Effektes sinkt die Kuppe

allmählich zusammen, die Oberfläche bleibt spiegelnd blank, wie man wohl aus den folgenden Bildern erkennen kann; nur mit dem Mikroskop sind von Zeit zu Zeit kleine Blitze an der Oberfläche wahrzunehmen. Ein eigentliches Durchtreten von Gasblasen ist aber nicht

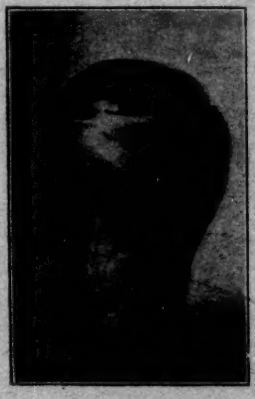


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

zu erkennen. Die Bilder zeigen die Quecksilberkuppe in dreifacher Vergrösserung: Fig. 2 stellt die Kuppe vor der Elektrolyse dar; in Fig. 3 sieht man sie in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit nach einer Elektrolyse von einer Minute fast vollständig abgeschleudert ist — wenige Sekunden nach dem Hochziehen aus der Lösung. Nur ein paar Bläs-

chen sind noch sichtbar. Die Oberfläche ist höher gewölbt als in Fig. 2. Fig. 4 ist 10 Sekunden später aufgenommen. Die Kuppe ist jetzt blank und schon ein wenig zusammengesunken. Fig. 5 zeigt dieselbe Kuppe nach einer Elektrolyse von $1^1/_2$ Minuten. Sie ist daher, wie man auch erkennt, ein wenig stärker gewölbt und in dem Augenblick aufgenommen, in dem die Flüssigkeit gerade abgeschleudert ist und der elektrische Effekt beginnt. Fig. 6 stellt wieder dieselbe Kuppe 10 Sekunden später dar. Die weissen Flecke sind Reflexe von Fenster- und Bogenlicht und man erkennt wohl, dass das Quecksilber in den

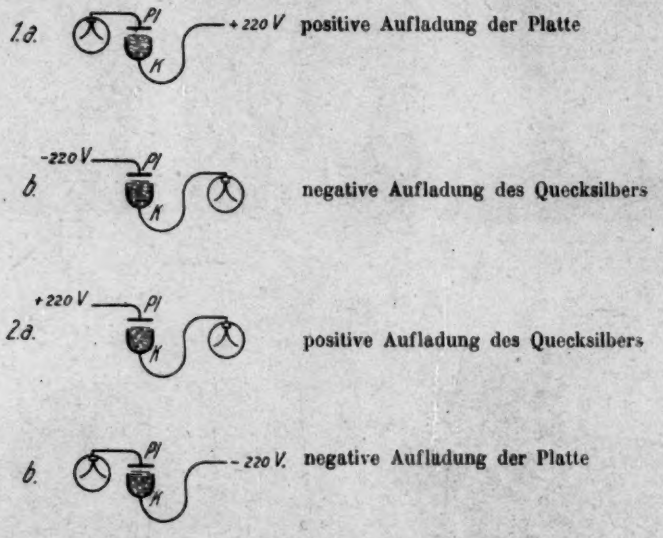


Fig. 7.

letzten drei Bildern vollständig blank ist. Der in der gleichen Anordnung gemessene elektrische Effekt kann in den folgenden Skizzen (Fig. 7) veranschaulicht werden: (zur Verstärkung der Effekte wird in der — im Schema angedeuteten Art — Spannung angelegt. Ein Strom von 0·01 Amp. wurde während einer Minute durch die Flüssigkeit hindurchgeschickt. Die Quecksilbermenge in dem Platingefäss beträgt etwa 1·8 g. Der Kreis, über dem sich die Oberfläche wölbt, hat einen Durchmesser von 4 mm.)

Die Ausschläge in 2 sind bedeutend kleiner als in 1, aber untereinander wie bei 1 ähnlicher Grössenordnung. Alle Aufladungen sind bei höherer Temperatur grösser. In 1 wächst *b* schneller mit der

Temperatur als a und überholt letzteres. Dieses Verhalten wird später quantitativ nachgeprüft. Die Ergebnisse der Versuche, die schematisch angedeutet sind, bestätigen die Coehnschen Resultate. Die Gruppe 2 der Versuchsreihe führt aber gleich über zu etwas Neuem, nämlich zur Annahme negativer Teilchen, auf die Coehn noch nicht hingewiesen hat.

III. Quantitative Messungen.

1. Die Abhängigkeit der Ladungserscheinungen von Temperatur, angelegter Spannung und Höhe der Auffangplatte.

Um besser in das Wesen des Vorganges eindringen zu können, wurde jetzt versucht, durch quantitative Messungen Material zu sammeln, das für eine Deutung der Erscheinungen nutzbringend wäre. Als Messapparat benutzt man statt des Wulfschen Instrumentes das empfindlichere Quadrantelektrometer in der Ausführung von Dolezalek. Wenn nichts Besonderes angegeben ist, entspricht daran ein Ausschlag von einem Skalenteil einer Spannung von 0·5 Volt. Die Bezeichnungen der vorkommenden Schaltungen mögen vorher erläutert werden:

Fig. 8.

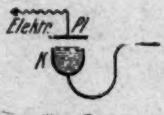


Fig. 9.

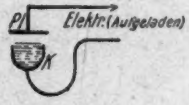


Fig. 10.

Schaltung I ergibt sich aus Fig. 8.

Am Elektrometer gemessen wird die Aufladung des Quecksilbers. Die Platte kann entweder geerdet sein, oder es kann positive bzw. negative Spannung daran liegen.

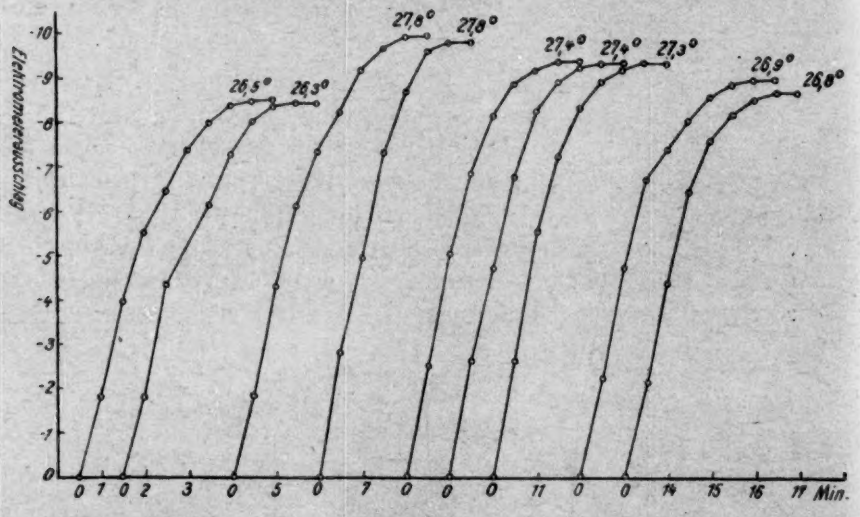
Schaltung II ergibt sich aus Fig. 9.

Am Elektrometer gemessen wird die Aufladung der Platte oberhalb des Gefässes. Am Gefäss kann positive bzw. negative Spannung oder Erde liegen.

Schaltung III ergibt sich aus Fig. 10.

Gemessen wird die Aufladung der Platte durch die Entladung eines an sie geschlossenen positiv oder negativ geladenen Elektrometers. Das Gefäss liegt entweder an Erde oder ist ohne jede Verbindung.

Im vorigen Teile wurde gefunden, dass in 1 S. 100 *b* mit der Temperatur schneller wächst als *a*. Diese Merkwürdigkeit soll jetzt näher untersucht werden. Zunächst aber muss entgegen der Behauptung McCoys[1]), der den Vorgang als „erratically variable" bezeichnete, bewiesen werden, dass man unter gleichen Bedingungen genau reproduzierbare Werte der Aufladung erhält. Die Temperatur wurde konstant gehalten mit Hilfe eines Glaubersalzbades und die Aufladung des Quecksilbers am Elektrometer beobachtet. Fig. 11 zeigt gute Übereinstimmung der Kurven für gleiche Temperaturen, sodass



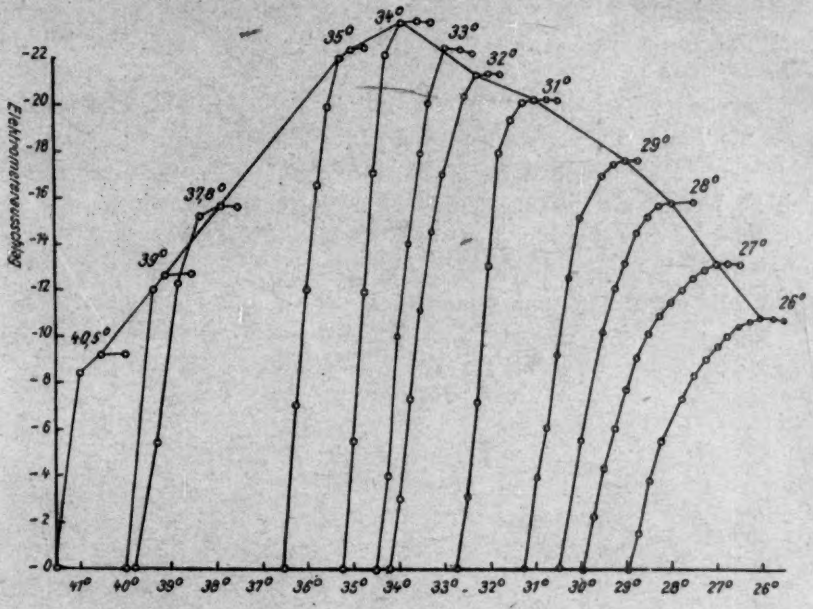
1 Sk.-T. = 0·5 Volt. Fig. 11.

Der Anfangspunkt jeder Kurve ist gleich dem Zeitnullpunkt bei der betr. Messung.

man auf dieser Grundlage dazu übergehen kann, die Änderung der Aufladung mit der Temperatur zu untersuchen.

Die Temperatur wird jetzt in einem Bereich von 41—26° variiert. Nach erfolgter Elektrolyse wird bei jeder angegebenen Temperatur in Schaltung I der Gang des Elektrometers beobachtet. Fig. 12 veranschaulicht das Ergebnis dieser Versuche. In die ursprünglich aufgenommenen Kurven sind die gemessenen Punkte eingetragen; die Kurven verlaufen steiler bei hoher, flacher bei niedriger Temperatur (langsamerer Zerfall) und steigen bis zu einem Maximalpunkt, dessen Lage von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeit zeigt die, die

[1]) Loc. cit.



1 Sk.-T. = 0·5 Volt. Fig. 12.

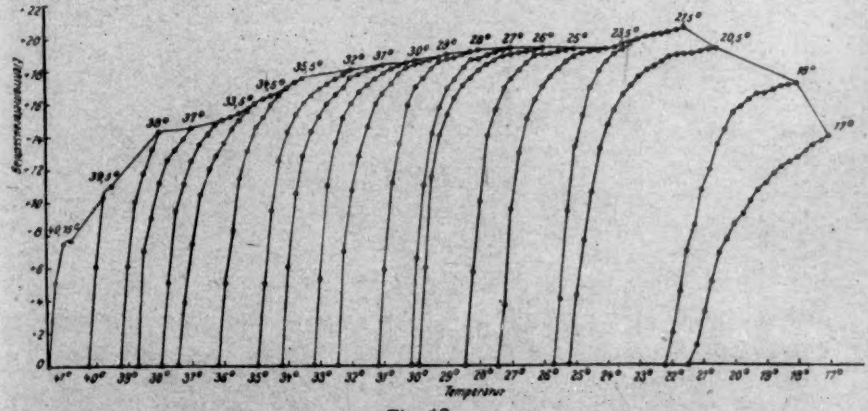


Fig. 13.

1 Sk.-T. = 0·5 Volt. Am Quecksilber liegt + 20 Volt.

Maximalpunkte verbindende, ausgezogene Kurve des gleiches Blattes. Man erkennt ein wohl ausgeprägtes Maximum, dass bei 34° liegt. Die Kurven sind aus technischen Gründen nach absteigender Temperatur angeordnet.

In Schaltung II — + 20 Volt liegen am Quecksilber — werden jetzt die Aufladungen der Gase in gleicher Art bei verschiedener Temperatur gemessen (Fig. 13). An den ursprünglichen Kurven sind wieder die beobachteten Punkte kenntlich gemacht, während die ausgezogene Linie wie im vorigen, die Temperaturabhängigkeit der Maximalaufladungen wiedergibt. Man ist erstaunt, eine Kurvenform vor sich zu haben, die der vorigen nicht entspricht und man erkennt mit sinkender Temperatur ein Ansteigen der Maximalpunkte bis 38°; dann annähernde Konstanz bzw. geringes Ansteigen bis herab zu Temperaturen von etwa 21° und schliesslich wieder einen schnellen Abfall.

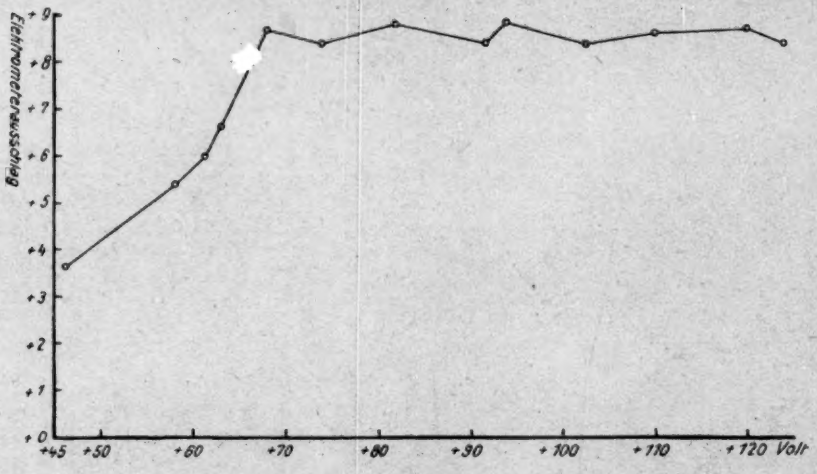


Fig. 14.
Jeder angegebene Ausschlag ist aus den Mittelwerten von 3 Versuchen berechnet. Elektrometer idiostatisch geschaltet. Temp. = 28·7°; Abstand der Platte = 2·2 cm.

Die Erklärungen für das verschiedene Aussehen der Kurven ist später angegeben (S. 118). An dieser Stelle kommt es zunächst darauf an, die Tatsachen festzulegen. Die Kurven wurden, wie die früheren, in einer Reihe von Versuchen immer gleich gefunden.

Bei den letzten Messungen war an das Quecksilber eine Spannung von + 20 Volt gelegt, da die positiven Träger bei geerdetem Quecksilber wohl durchaus erkennbar, aber zu gering für exakte Messungen waren. Es fragt sich nun, ob durch weiteres Steigern der Spannung die Werte der positiven Gasladung immer zunehmen, oder ob, wie es wahrscheinlich ist, eine Spannung gefunden werden kann — entsprechend einer „Sättigungsspannung" — über die hinaus die Gas-

ladung konstant bleibt. Die Kurve der Fig. 14 zeigt eine Sättigungsspannung bei + 68 Volt an. Die eingezeichneten Elektrometerausschläge stellen Mittelwerte aus 3 Beobachtungen dar. Das Elektrometer wurde dabei durch idiostatische Schaltung unempfindlicher gemacht.

Der nächste wichtigere Versuch geht auf eine Prüfung des S. 101 wahrscheinlich gemachten Vorhandenseins negativer Träger hinaus, und gibt gleichzeitig ihre Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Das Elektrometer musste empfindlicher gemacht werden, sodass ein Skalenteil einem Ausschlag von 0·05 Volt entspricht. Negative Träger wurden bei einer ans Quecksilber gelegten negativen Spannung von — 65 Volt mit Bestimmtheit nachgewiesen. Bei tieferer

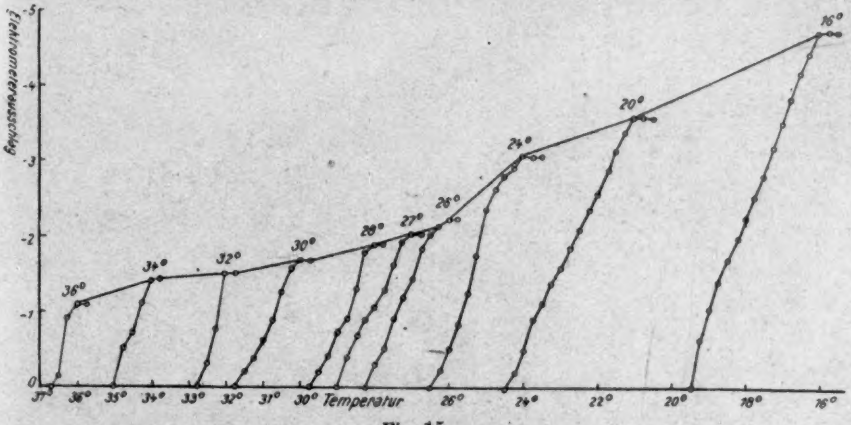


Fig. 15.
1 Sk.-T. = 0·05 Volt. Am Quecksilber liegen — 65 Volt.

Temperatur ist eine grössere Anzahl vorhanden als bei höherer — wie Fig. 15 zeigt. Wichtig ist zu bemerken, dass die negativen Träger nicht etwa von einem Durchperlen der Gase durch möglicherweise auf der Kuppe stehende Flüssigkeit herrühren. Diese Annahme wäre an und für sich durchaus berechtigt, besonders da in Übereinstimmung mit dem Anwachsen der negativen Träger zu den tieferen Temperaturen hin, die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit bei diesen tieferen Temperaturen nicht so vollständig abgeschleudert wird, wie es früher für höhere beschrieben wurde. Dagegen ist aber anzuführen, dass ein Abtupfen der Flüssigkeit nach dem Hochziehen des Gefässes die Aufladungen nicht beeinträchtigt.

Ein anderer Einwand, der berechtigt wäre, könnte in der Annahme von kleinen unmerklichen Spritzern aus der geladenen Quecksilber-

kuppe bestehen. Doch wird auch dieser durch die folgenden Versuche entkräftet, in denen man findet, dass die negativen Träger durch ans Quecksilber angelegte gesteigerte Spannung nur bis zu einem gewissen Grade verstärkt werden können. Über eine Art „Sättigungsspannung" hinaus nimmt die negative Gasladung nicht mehr zu. Handelte es sich nun um Spritzer, so wäre nicht einzusehen, warum die Aufladungen nicht proportional der angelegten Spannung wachsen. Der regelmässige Kurvenverlauf und die Zunahme negativer Träger bei tieferen Temperaturen (Fig. 15), wo der Effekt weniger heftig verläuft, spricht ebenfalls gegen die Annahme, dass Spritzer des negativ geladenen Quecksilbers die Ursache der negativen Teilchen im Gas seien. Die negative Ladung des Gases nimmt von dem am Quecksilber liegenden niedrigsten Spannungen an zu, bis man zu einer

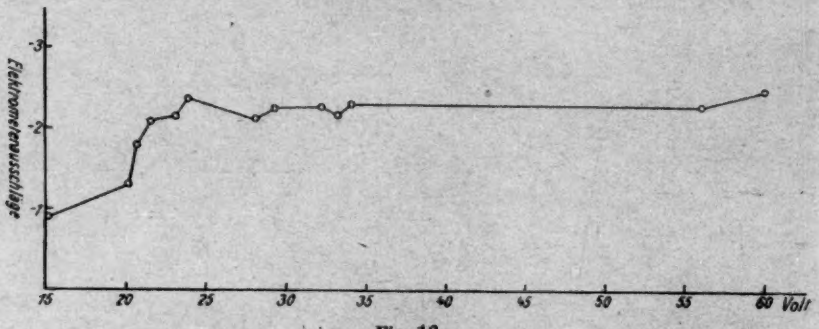


Fig. 16.
Jeder angegebene Ausschlag ist aus den Mittelwerten von 3 Versuchen berechnet.
1 Sk.-T. = 0·05 Volt. Temperatur = 26·5°.

Spannung von 21·5 Volt kommt (Fig. 16); dann bleibt sie konstant bis hinauf zu den hier verwendeten Spannungen von 60 Volt.

War schon so ein Vorhandensein negativer Träger, deren Entstehen durch den Zerfall bedingt ist, neben den positiven festgestellt, so soll das jetzt noch in anderer Art nachgewiesen werden. In Schaltung III werden zunächst + 75 Volt an die mit dem jetzt gebrauchten Wulfelektrometer verbundene Platte gelegt. Dabei soll versucht werden, ob etwa durch Entladen des geladenen Elektrometers negative Träger nachzuweisen wären. Dabei hätte man den Vorteil, keine negativen Spannungen an das Quecksilber legen zu müssen. Der Versuch gelang nicht — sowohl bei geerdetem wie isoliertem Gefäss — bei der an die Platte angelegten Spannung von 75 Volt. Stellte man aber der positiven Platte in derselben Schaltung zur Ablenkung der

positiven Träger eine gleichgeladene negative gegenüber (Fig. 17), die auch mit einem Elektrometer verbunden war, so lagen die Verhältnisse anders. Man konnte wiederum bei geerdetem Gefäss keine negativen Träger nachweisen, die aber am Zusammengehen der gespreizten Fäden des positiv geladenen Elektrometers sichtbar wurden, so bald das Quecksilber isoliert war. Die Eigenaufladung des sich negativ ladenden Quecksilbers beförderte die Aussendung der negativen Träger.

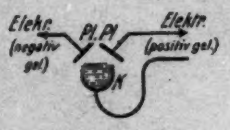


Fig. 17.

Es sei noch angefügt, dass zugleich an beide Platten Nesslers Reagenzpapier angeheftet wurde, um zu sehen, ob etwa an einer der beiden der aus dem Amalgam aufsteigende Ammoniak einen stärkeren Fleck erzeugte. In dem Falle konnte man annehmen, dass etwa eines der gebildeten Gase zur positiven, das andere zur negativen Platte aufstieg. Die Ammoniakgase schienen — in keiner Weise ablenkbar — gerade hinaufzusteigen. Ein genügend empfindliches Reagenz zum Nachweis des Wasserstoffes gibt es leider nicht.

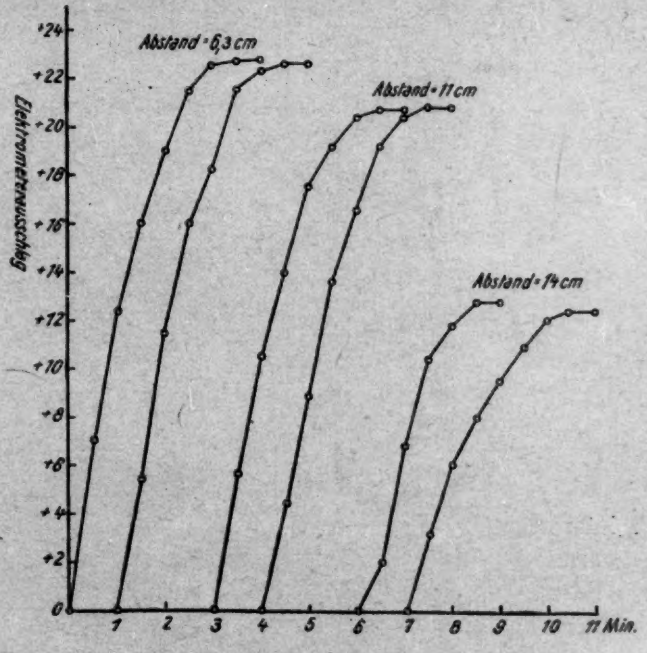


Fig. 18.

Fusspunkte der Kurven ist gleich dem Nullpunkt bei der betr. Messung.
1 Sk.-T. = 0·04 Volt. Temperatur = 23°.

Es bleibt noch festzustellen, wie hoch die Spannung am Quecksilber sein muss, damit negative Träger überhaupt ausgesandt werden können, — mit anderen Worten: wie hoch die Spannung sein muss, die nötig ist, um alle positiven Träger gerade zurückzuhalten — die „Neutralisationsspannung". Eine grosse Reihe von Versuchen wurde angestellt und ermittelt, dass — 12 Volt, am Quecksilber angelegt, in jeder Temperatur die positiven Träger gerade zurückhalten. — 11 Volt lassen bei etwa 25° schon minimal positive Träger erscheinen, die sich bei — 10 Volt verstärkten; bei — 8 Volt traten sie regelmässig bei jeder Temperatur auf. Doch bekam man in keinem Falle, auch nicht bei — 12 Volt, vollständige Ruhe des Elektrometers. Man hatte auch dann nur ein Schwanken um die Nullstellung, indem abwechselnd einige negative und einige positive Teilchen auftraten, die sich in ihrer Gesamtwirkung aufhoben.

Dass bei den Messungen der Gasladungen die Höhe der Auffangplatte eine Rolle spielt, scheint selbstverständlich, und wird in der Fig. 18 bestätigt. Bemerkenswert ist, dass man 14 cm oberhalb der kleinen Kuppe die positive Gasladung noch deutlich konstatieren kann. Das Elektrometer war empfindlich geschaltet, sodass ein Skalenteil 0·04 Volt entspricht. Die Gase wurden, um sie vor Zerstreuung zu schützen, durch ein isoliert gehaltenes Rohr zur Platte geleitet, das mit + 20 Volt geladen war, der gleichen Spannung die am Quecksilber lag, um den Effekt zu verstärken. Die Skizze veranschaulicht die Schaltung schematisch (Fig. 19). Bedenkt man, dass die Effekte durch Anlegen einer höheren Spannung bis 65 Volt noch bedeutend verstärkt werden können, die nach nachträglichen Messungen als Sättigungsspannung erkannt wurde (S. 105), so ist ersichtlich, dass die positiven Träger bis zu einer beträchtlichen Höhe geführt werden können.

Fig. 19.

2. Nebelbildung.

Eine interessante Nebenerscheinung, die bei diesen Vorgängen beobachtet wurde, ist die Kondensation von Wasserdämpfen an den geladenenen Kernen, durch welche die Träger sichtbar wurden. Bei gut beleuchteter Kuppe konnte man nach stattgehabter Elektrolyse vor einem dunklen Hintergrund deutliche Nebel aus dem Quecksilber aufsteigen sehen und ihr Verhalten eingehend beobachten. Die Nebel entstehen im Augenblick des Abschleuderns der Flüssigkeit und ziehen

in dünnen Schwaden von der Oberfläche des Quecksilbers fort. Bei höherer Temperatur sind sie stärker sichtbar als bei niederer, verschwinden aber früher entsprechend dem schnelleren Zerfall. Ordnet man oberhalb des Quecksilbers einen positiv und einen negativ geladenen Draht an, so erkennt man, dass die Nebel vom negativen Draht angezogen werden, entsprechend der positiven Ladung des aufsteigenden Gases. Es wurde versucht, ob die Nebelbildung ebenso wie die Aufladung der Gase durch Anlegen von Spannung zu beeinflussen ist. Zunächst wurden + 220 Volt ans Quecksilber gelegt. Die Nebel sind schwächer, als wenn sie aus geerdetem Quecksilber aufsteigen. Während sie unter sonst gleichen Bedingungen bei ungeladenem Quecksilber etwa 2 Minuten lang sichtbar waren, verschwanden sie jetzt nach 1 Min. 30 Sek. Wir haben gemäss der gewonnenen Anschauung viel positive neben wenig negativen Teilchen. Legte man daher + 220 Volt ans Quecksilber, so wurde der Effekt an der Platte grösser, weil die negativen Träger zurückgehalten wurden und die Nebelbildung musste im gleichen Masse abnehmen, da nun die negativen Kerne für die Wasserdampfkondensation wegfallen. Wurden — 220 Volt ans Quecksilber gelegt, so konnten die positiven Teilchen zurückgehalten werden, sodass nur die wenigen negativen aufsteigen. In der Tat wurden die Nebel überaus schwach und nur noch etwa 30 Sek. sichtbar. Im letzten Falle waren sie zu gering, um eine eventuelle Ablenkung zu den geladenen Drähten hin feststellen zu können.

3. Menge des Ammoniums im Amalgam und Bemerkungen über den Vorgang des Zerfalls.

Über die Menge des Ammoniums, das die besprochenen Erscheinungen liefert, hat schon Coehn in seinen Arbeiten berichtet. Zu einer Wiederholung dieser Versuche bewog mich die Frage, ob man nicht etwa durch Auffangen des gebildeten Wasserstoffs bestimmen könnte, ob bei hoher Temperatur mehr Amalgam gebildet wird, oder ob nur der Zerfall heftiger ist und die störende Flüssigkeit infolge dieses schnelleren Zerfalls besser abgeschleudert wird. Man sieht, dass am Quecksilber neben der Ammoniumabscheidung immer eine minimale Wasserstoffabscheidung auftritt. Dieser aufsteigende Wasserstoff wird in einem in cmm eingeteilten Kapillarrohr gemessen (s. umstehende Tabelle).

Dem gleichen Strom von 0·01 Amp. entspräche eine Wasserstoffabscheidung von etwa 70 cmm. Der Strom wird also zu 90—96 %

für die Amalgambildung ausgenutzt. Ein Temperatureinfluss ist innerhalb des hier in Betracht kommenden Gebietes von 10·5—35·5° nicht zu bemerken.

0·01 Amp. geben 0·0018 mg NH_4 in 1 Sek.

In 1 Min. bekommt man entsprechend:

$$60 \cdot 0{\cdot}0000018 \text{ g } NH_4 = 0{\cdot}000108 \text{ g } NH_4.$$

Aufgefangener Wasserstoff in cmm	Temperatur in Graden
3·5	10·5
3·8	11·5
3·7	12·5
8·0	13·0
4·5	13·5
8·1	30·5
4·2	31·0
4·2	32·5
2·7	35·5

Diese Menge, die in 1·8 g Quecksilber gelöst war, gibt bei der Zersetzung in der beschriebenen Anordnung einen Effekt von etwa 12 Volt.

Wichtig für einen Einblick in den eigentlichen Vorgang des Zerfalls, der die elektrischen Erscheinungen zur Folge hat, ist noch die Frage, ob das Ammonium momentan nach Öffnung des Stromes in seine Bestandteile (Ammoniak und Wasserstoff) zerfällt, die allmählich aus dem Quecksilber entweichen, oder ob man es mit einem langsamen Zerfall des beständig an die Oberfläche gelangenden Amalgams zu tun hat. Schon das Aussehen der Substanz während und nach der Elektrolyse liess die Frage im ersten Sinne beantworten. Während sie beim Stromdurchgang nämlich eine weiche Masse bildet, die man beim Berühren zerteilen kann, ist ihre Konsistenz kurz nach Stromöffnung wie die des reinen Qnecksilbers. Jedoch werden noch weitere Versuche zur Beweisführung erbracht.

Es wurde anfangs darauf hingewiesen, dass die Quecksilberkuppe nach Herausziehen des Gefässchens aus dem Elektrolysenbad stark aufgebläht ist, bis sie allmählich wieder zusammensinkt. Die Annahme von Zerfallsgasen im Innern des Quecksilbers lässt sich mit dieser Tatsache gut vereinigen, doch wäre auch denkbar, dass die starke Wölbung der Kuppe, von dem — dem Amalgam eigenen — grossen Volumen herrührt, die für die Versuche in Frage kommende Substanz

also aus Amalgam besteht, welches erst an der Oberfläche zerfällt. Es lässt sich jedoch zeigen, dass diese Annahme unhaltbar ist. Man kann nämlich bemerken, dass das Quecksilber nicht nur bei seiner Beladung mit Ammonium während der Elektrolyse stark anschwillt, sondern dass wenige Sekunden nach Öffnen des Stromes und Herausziehen aus der Lösung das Aufblähen nachträglich in weit stärkerem Masse erfolgt, was nur auf einen Zerfall des Ammoniums im innern zurückgeführt werden kann. Der Vorgang wird am sichersten so verfolgt, dass man im Mikroskop die Quecksilberkuppe vor und während der Elektrolyse, bei der sie anschwillt, beobachtet. Nach einer Minute unterbricht man den Strom 15 Sekunden lang, wobei Gase aus der Oberfläche des Quecksilbers durch die Flüssigkeit aufsteigen. Wird der Strom dann wieder geschlossen, so hat man dieselben Bedingungen wie vor dem Öffnen, jedoch kann man im Mikroskop bemerken, dass sich die Kuppe durch das Unterbrechen des Stromes um etwa 1 mm erhöht hat.

Höhe der Kuppe über dem Gefässrand in mm:

Vor der Elektrolyse in mm	Gegen Ende einer Elektrolyse von 1 Min. mit 0·01 Amp. in mm	Beim erneuten Einschalten des Stromes nach einer Unterbrechung von 15 Sek. in mm
1. Versuch 3	3·6	4·85
2. Versuch 3	3·4	4·4
3. Versuch 3	3·5	4·8

Man erkennt also, dass das stärkere Aufblähen erst nach dem Öffnen des Stromes eintritt. Eine Beobachtung der Kuppe nach dem Emporziehen des Gefässchens aus dem Bad lehrt ausserdem, dass — besonders bei tieferer Temperatur — das plötzliche Anschwellen erst wenige Sekunden nach Stromöffnung erfolgt (im gleichen Augenblick, wenn die darüber stehende Flüssigkeit abgeschleudert wird), ein sicherer Beweis dafür, dass das starke Aufblähen der Kuppe nicht durch das gelöste Amalgam, sondern durch den Zerfall im Innern der Substanz bedingt ist.

Darüber, ob das gesamte Amalgam momentan vollständig zerfällt, oder ob es im Innern des Quecksilbers als solches teilweise bestehen bleibt, sagen die hier angeführten Versuche nichts aus. Es bietet sich jedoch die Annahme — und diese Annahme wird durch im Anschluss an diese Arbeit ausgeführte Versuche gestützt — dass das Ammonium-

1. [Temp. 16·5°].

Zeit	Beobachtungen im Mikroskop. Höhe der Kuppe über dem Gefässrand in Sk.-T. (82 Sk.-T. = 1 cm)	Zeit	Beobachtungen am Elektrometer. Ausschlag in Sk.-T. am *Hg* gemessen (1 Sk.-T. = 0·5 Volt)
	Vor der Elektrolyse		
—	12·0 (~ 1·5 mm)	—	—
	Nach der Elektrolyse		
0$^{03'}$	Flüssigk. abgeschleudert	0$^{15'}$	0·0
0$^{05'}$	24·0 (~ 3 mm)	0$^{30'}$	0·0
0$^{30'}$	23·0	0$^{45'}$	— 0·3
0$^{50'}$	21·0	1$^{00'}$	— 0·7
1$^{00'}$	20·0	1$^{15'}$	— 1·0
1$^{30'}$	19·0	1$^{30'}$	— 1·35
1$^{44'}$	19·0	1$^{45'}$	— 1·85
2$^{00'}$	17·0	2$^{00'}$	— 2·1
2$^{15'}$	16·0	2$^{15'}$	— 2·3
2$^{30'}$	15·0	2$^{30'}$	— 2·7
2$^{45'}$	14·0	2$^{45'}$	— 2·8
3$^{15'}$	13·0	3$^{00'}$	— 2·9
3$^{30'}$	12·0	3$^{30'}$	— 3·1
4$^{00'}$	12·0	4$^{00'}$	— 3·1

2. [Temp. 21°].

Zeit	Beobachtungen im Mikroskop. Höhe der Kuppe über dem Gefässrand in Sk.-T. (82 Sk.-T. = 1 cm)	Zeit	Beobachtungen am Elektrometer. Ausschlag in Sk.-T. am *Hg* gemessen (1 Sk.-T. = 0·5 Volt)
	Vor der Elektrolyse		
—	15·0	—	—
	Nach der Elektrolyse		
0$^{00'}$	24·0	0$^{00'}$	0
0$^{15'}$	Flüssigk. abgeschleudert	0$^{15'}$	0
0$^{30'}$	25·5	0$^{30'}$	— 0·1
0$^{45'}$	23·0	1$^{00'}$	— 0·85
1$^{00'}$	22·5	1$^{20'}$	— 1·0
1$^{15'}$	21·5	1$^{30'}$	— 1·6
1$^{30'}$	21·0	1$^{45'}$	— 2·75
1$^{45'}$	20·0	2$^{20'}$	— 3·25
2$^{00'}$	19·0	2$^{35'}$	— 3·25
2$^{15'}$	18·0	2$^{45'}$	— 3·3
2$^{30'}$	17·3	3$^{00'}$	— 3·4
3$^{00'}$	16·0	3$^{15'}$	— 3·5
3$^{30'}$	15·5	3$^{45'}$	— 3·8
4$^{00'}$	15·0	4$^{00'}$	— 3·9
4$^{30'}$	15·0	4$^{30'}$	— 3·9

amalgam nicht restlos zerfällt, sondern dass man es mit einem — von der Temperatur abhängigen — Gleichgewichtszustand zwischen zerfallenem und unzerfallenem Amalgam zu tun hat.

Die beim Zerfall im Innern des Quecksilbers entstehenden Gase entweichen unsichtbar aus der Kuppe — ein Durchbrechen der Oberfläche ist nie bemerkbar. Dass das Gas im Innern nicht in Form von Blasen sichtbarer Grösse vorhanden ist, liess sich dadurch zeigen, dass man beim Einsaugen des emporgewölbten Quecksilbers in eine Kapillare keine Unterbrechung des Quecksilberfadens durch Spuren von Gasen erkennen kann. Wir müssen daher annehmen, dass die Gase in äusserst feiner — kolloidaler oder gar molekularer — Verteilung im Quecksilber anwesend sind; sie gelangen infolge der dieser feinen Zerteilung entsprechenden grossen inneren Reibung nur langsam an die Oberfläche, wo sie unsichtbar entweichen. Die Feinheit der Verteilung tritt in die Erscheinung bei der sehr feinen Nebelbildung, es ist anzunehmen, dass dabei jedes geladene Teilchen einen Nebelkern bildet. Entsprechend dem Entweichen der Gase sinkt dann die Kuppe allmählich zusammen, bis sie ihre ursprüngliche Höhe wieder erreicht hat; zugleich verschwinden die elektrischen Erscheinungen.

Das Ansteigen des Elektrometers ist genau proportional dem Zusammensinken der Kuppe, wie gleichzeitige Ablesung an Elektrometer und Mikroskop beweisen:

Der Zusammenhang zwischen dem Absinken der Kuppe, das man mit dem Entweichen der Gase in Parallele stellen kann, und dem Ansteigen der Ausschläge am Elektrometer tritt in den angeführten Zahlen deutlich hervor.

IV. Versuche zur Deutung des Ammoniumphänomens.

1. Mögliche Deutungen.

Nachdem die gesamten Vorgänge beim Zerfall des Ammoniumamalgams genau beobachtet sind, fragt man sich nach der Erklärung des Auftretens elektrischer Erscheinungen. Als Arbeitshypothese bei der Auffindung des Phänomens hatte die Erwägung gedient, dass der Übergang eines Metalls in Nichtmetalle hier das Wirksame sein könne, indem der plötzliche Rückgang der im Metall anzunehmenden Dissoziation in positiv geladene Materie und freie Elektronen zur Abschleuderung elektrisch geladener Teile in den Aussenraum Anlass geben könnte. Gegen diese Auffassung spricht der Befund, dass hier nicht

negative Teilchen, die als Elektronen ausgesandt werden könnten, sondern weit überwiegend positive Träger im Aussenraum gefunden werden. Eine andere Möglichkeit der Deutung ist gegeben, indem man das Entweichen von Gasen aus dem Quecksilber als Ursache des Effektes ansieht und wie bereits S. 97 angedeutet, in den Aufladungen ein Analogon zum Wasserfalleffekt speziell zur Aufladung beim Durchsprudeln von Gasen durch Wasser und andere Flüssigkeiten erkennt.

Mc Coy, der sich seinerzeit die Frage der Deutung auch vorlegte, kommt zu dem Schluss, dass nur ein Lenardeffekt vorliegen könnte. Die Hauptargumente, die er gegen die andere Vorstellungsweise anführt, 1. Unregelmässigkeit des Vorgangs, 2. Temperaturabhängigkeit, sind aber durchaus nicht stichhaltig. Der erste Punkt kann durch sämtliche Kurven widerlegt werden. Die hier benutzte Anordnung zeigt, dass die Erscheinungen mit grosser Genauigkeit quantitativ reproduzierbar sind. Der zweite ist insofern bedeutungslos, als wir es hier nicht mit einem „unteratomigen", nichtbeeinflussbaren, sondern mit einem molekularen Zerfall zu tun haben. Es soll nun in anderer Art versucht werden, eine Entscheidung zu treffen, indem die am Ammonium gemachten Beobachtungen verglichen werden mit solchen, die sich beim Durchsprudeln von Gasen durch Quecksilber zeigen.

Nach Versuchen von Becker[1]) ist bekannt, dass Quecksilber beim Auffallen auf metallische Körper starke elektrische Ladungen annimmt, genau wie Wasser im gleichen Falle. Doch sind diese Aufladungen der Grösse und dem Sinne nach stark variierend mit dem vom Quecksilber getroffenen Körper (Eisen und Quecksilber kommen als Unterlagen besonders in Betracht), und mit der Wahl des Gases, in dem das Quecksilber herunterfällt, so dass kein Schluss auf den Sinn der Aufladungen beim Durchperlen von Gasen gezogen werden kann. Beim Durchperlen aber fand de Broglie merkwürdigerweise gar keine Aufladungen des Quecksilbers[2]). Er behauptet, nur bei feuchtem Quecksilber einen Effekt bemerken zu können. Für den Versuch einer Deutung des vorliegenden Ammoniumphänomens war es also von Interesse, die Versuche des Durchperlens von Gasen durch Quecksilber wieder aufzunehmen. Es war auch keineswegs ausgeschlossen, dass — selbst wenn trockenes Quecksilber wirklich keinen elektrischen Effekt gibt — die auftretenden Erscheinungen zurückzuführen wären auf das Ent-

[1]) Ann. d. Physik **29**, 909 (1909).
[2]) de Broglie, Compt. rend. **145**, 172 (1907).

weichen der Gase aus der — wenn auch anhauchbaren — so doch möglicherweise in Spuren Feuchtigkeit enthaltenden Quecksilberkuppe.

2. Das Ammoniumphänomen als Analogon des Ladungseffektes beim Perlen von Gasen durch Flüssigkeiten.

Als Versuchsgas kommt zunächst Wasserstoff in Betracht. Es wird wie die anderen später angewandten Gase aus Stahlflaschen entnommen und getrocknet mittels einer feinen Öffnung durch Quecksilber geleitet (siehe Fig. 20).

Die Grösse der Ausströmungsöffnung wurde so gewählt, dass sie möglichst fein war, jedoch nicht so fein, dass das strömende Gas ein

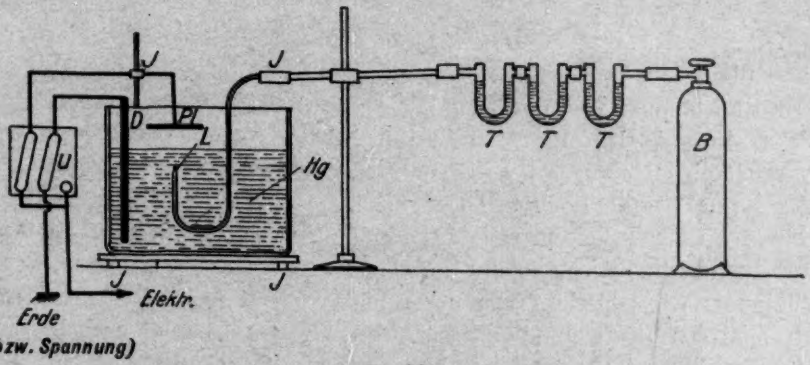


Fig. 20.

L = Ausströmöffnung Pl = Platte U = Umschalter B = Bombe
D = Zuleitung zum Umschalter T = Trockenröhren J = Isotationen

Hochspritzen des Quecksilbers verursachte; etwa $^1/_2$ mm erwies sich als der geeignetste Durchmesser des in ein zugeschmolzenes Rohr eingeführten Loches. Ein allmählich zu dünner Spitze ausgezogenes Rohr war weniger vorteilhaft. Das Rohr war am besten unten ein wenig aufgeblasen zur Aufnahme etwa eingesogenen Quecksilbers. Das Elektrometer kann entweder an die Platte zur Messung der Gasladung oder ans Quecksilber gelegt werden. Das Gefäss musste aus Metall (Nickel) gewählt werden, da bei Verwendung von Glas die Aufladung durch die Berührungselektrizität, die gegen die Glaswand spritzendes Quecksilber annahm, überdeckt wurde. Dagegen zeigte es sich, dass das in das Quecksilber eintauchende Glasrohr keine Einwirkung auf die Aufladung hatte, es konnte beliebig mit einem solchen aus Platin vertauscht werden, ohne dass die im folgenden beschriebenen Erscheinungen

dadurch variiert wurden. In dieser Anordnung liess Wasserstoff beim Durchperlen eine positive Aufladung des Gases und negative des Quecksilbers deutlich erkennen, analog wie beim Ammoniumzerfall. Die Aufladung war unabhängig von Feuchtigkeit. Vollständig getrocknetes Gas durch trockenes Quecksilber geleitet gab dieselben Werte wie ein feuchtes Gas; selbst ein wenig Wasser auf dem Quecksilber beeinträchtigte die Ausschlagswerte nicht.

Ausschlag in Sk.-T. am Quecksilber gemessen: (1 Sk.-T. = 0·5 Volt)

Quecksilber trocken	— 9·0
	— 9·7
	— 9·8
Mit Wasser benetzt	— 9·8
	— 9·8

Der Gasdruck betrug 1 cm Quecksilber.

Die Werte variieren dagegen in grossem Masse mit der Entfernung der Rohröffnung von der Oberfläche des Quecksilbers in dem Sinne, dass ein möglichst kleiner Abstand von der Oberfläche unvergleichlich günstiger für grosse Aufladungen wirkt. Wenn die Öffnung nur gerade noch von Quecksilber bedeckt ist und das Gas in feinen Bläschen herausperlt, bekommt man grosse Aufladungen, die bedeutend abnehmen, sobald die Quecksilbermenge über der Öffnung zunimmt. Erreicht sie 4—5 mm, so bildet das Quecksilber beim Durchströmen des Gases auffallend grosse Blasen, die zuweilen einen Durchmesser bis zu 4 cm erreichen können, aber eine Aufladung wird nicht mehr bemerkt. Der Unterschied zwischen höher und tiefer gestelltem Rohr soll in den folgenden Verhältniszahlen veranschaulicht werden. Ein Wulfelektrometer wurde an die negativ aufgeladene Platte gelegt und die Zeit des Zusammengehens der Fäden um einen Sk.-T. beobachtet, ohne Durchperlen und beim Durchperlen von Wasserstoff.

Beim Perlen	Ohne Perlen	Quecksilbermenge über Rohröffnung in mm
$0^{35'}$ $0^{35'}$	$1^{25'}$	ungefähr 2·5
$0^{05'}$ $0^{04'}$	$1^{25'}$	„ 1·5

Bei hoher Stellung des Rohres kommt man in 1 Minute zu Aufladungen des Quecksilbers von etwa 13 Volt; jedoch ändern sich diese

Werte wesentlich mit dem Druck, unter welchem das Gas ausströmt. Bei den folgenden Versuchen, die darüber angestellt werden, soll das Rohr immer in möglichst hoher Stellung bleiben, denn man bekommt auf diese Weise nicht nur die grössten Aufladungen, sondern hat auch den Vorteil, frei zu sein von irgendwelchen störenden Quecksilberspritzern. Die Quecksilberoberfläche beim Durchströmen des Gases unter den genannten Bedingungen muss so aussehen, wie das Bild zeigt (Fig. 21). Wir hören in diesem günstigsten Fall kein Geräusch wie beim Sprudeln mit tiefgestelltem Rohr, sondern ein leises gleichmässiges Knattern. Wir wollen dementsprechend im allgemeinen die beiden extremsten Fälle als Perl-(Rohr hochgestellt) und Sprudelversuch (Rohrstellung tief) unterscheiden.

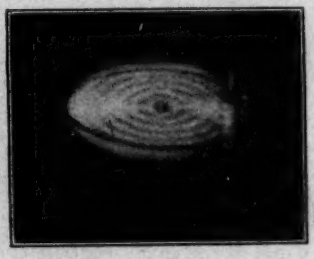


Fig. 21.

Zunächst wird jetzt der Gasdruck variiert und die entsprechenden Aufladungen sowohl des Quecksilbers wie des Gases gemessen

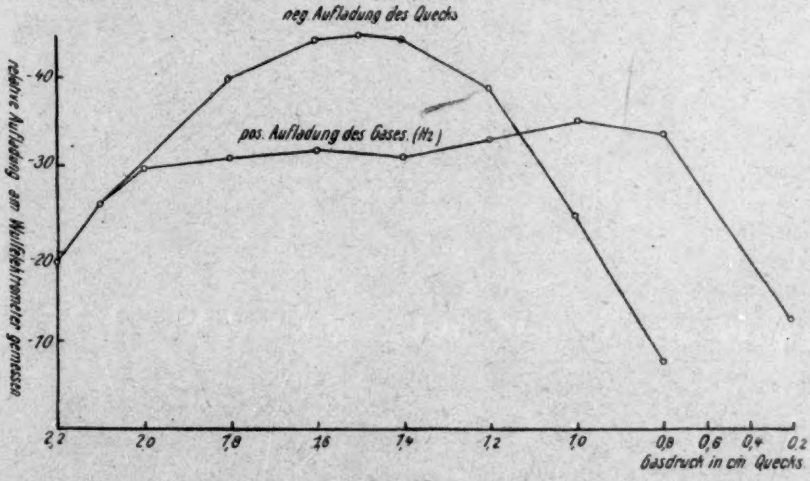


Fig. 22.
Abstand der Platte vom Quecksilber = 7·5 cm.

(Fig. 22). Die obere Linie zeigt die Aufladungen des Quecksilbers, die untere die der Platte in Abhängigkeit von dem herrschenden Druck. Man ist anfänglich erstaunt, dieselben Kurvenformen zu finden,

wie sie beim Ammoniumamalgam (Fig. 12 und 13) vorlagen, wenn man dort die Aufladungen in Abhängigkeit von der Temperatur mass. Bedenkt man aber, dass im Falle eines Lenardeffektes die den Zerfall und damit den Austritt der Gase beschleunigende Temperatur dort dieselbe Rolle spielen muss wie hierbei der Druck, so weist diese Tatsache deutlich auf einen inneren Zusammenhang zwischen diesen Versuchen und denen mit Ammoniumamalgam hin. Die Abweichungen der beiden Kurven für die am Quecksilber und Gas gemessenen Elektrometerausschläge sind in der Weise erklärlich, dass man annehmen muss, dass das negativ geladene Quecksilber das positiv geladene Gas bis zum gewissen Grade bindet. Erst wenn stärker geblasen wird, wird die Trennung vollständiger. Man hat eine ähnliche Wirkung wie in einem oben bedeckten Gefäss, aus dem das Gas nicht rasch genug entweichen kann, und wo man deshalb nur geringe Aufladungen findet. Bei Messungen an der Platte hat man diese Störung nicht, denn in diesem Falle liegt am Quecksilber die Erdleitung — bzw. eine beschleunigende positive Spannung (beim Ammoniumamalgam + 20 Volt im allgemeinen) — so dass kein Gas gebunden bleibt. Die Gaskurve scheint demnach die normale Kurve zu sein. Naturgemäss ist die Aufladung der Platte wie beim Ammoniumamalgameffekt abhängig von ihrer Entfernung.

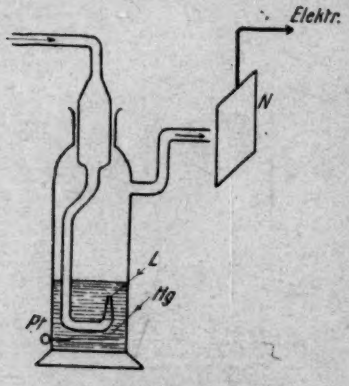


Fig. 23.

Nachdem alle bisherigen Resultate darauf hindeuten, dass wir beim Ammoniumamalgamzerfall denselben Mechanismus haben wie bei den vorliegenden Versuchen, wurde geprüft, ob auch die anderen dort erhaltenen Ergebnisse sich hier wieder finden lassen. Es ist die Frage, ob man hier wie beim Ammoniumamalgam neben den positiven Trägern auch das Vorhandensein negativer Träger feststellen kann. Zu dem Zwecke soll eine negative Spannung an das Quecksilber gelegt und untersucht werden, ob die positive Gasladung sich umkehrt. Um vollständig frei von Spritzern zu sein, wird — ähnlich wie bei den Versuchen von Mozer[1]) — eine Flasche der gezeichneten Form angewandt (Fig. 23).

[1]) Coehn und Mozer, loc. cit.

Die Gasladung wurde von einem Netz N aufgenommen und gemessen. Die Maximaldrucke lagen bedeutend höher; sonst erzielte man keine Trennung der positiven Gasladung vom negativ geladenen Quecksilber. Das Loch L musste sehr fein sein. Das Quecksilber wird — besonders bei etwas tieferer Stellung des Rohres — durcheinander bewegt und die folgenden Resultate sind im allgemeinen nicht so gleichmässig, wie sie in der gewöhnlichen Anordnung gefunden werden:

Spannung am Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen an der Platte	Rohrstellung	Druck
Erde	+ 19·5 + 18·0 + 21·5	hoch	21 cm Quecksilber
— 385 Volt	+ 20·5 + 20·3 + 20·5	hoch	21 cm Quecksilber
+ 385 Volt	+ 18·0 + 17·0 + 20·0	hoch	21 cm Quecksilber

Man erkennt, dass die angelegte Spannung ganz ohne Bedeutung ist, d. h. also, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Teilchen im elektrischen Feld so gering ist, dass die ihnen durch das Blasen erteilte Geschwindigkeit überwiegt. Bei tieferer Rohrstellung erhält man die folgenden Werte:

Spannung am Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen an der Platte	Rohrstellung	Druck
Erde	+ 6·5 + 4·6 + 6·0 + 4·4	tiefer	21 cm Quecksilber
— 220 Volt	+ 4·0 + 3·8	tiefer	21 cm Quecksilber
— 370 Volt	+ 2·0 + 3·0 + 1·9	tiefer	21 cm Quecksilber

In diesem Falle kann man eine kleine Reduktion der Ausschläge wahrnehmen, offenbar deshalb, weil bei tieferer Stellung die Geschwindigkeit der Ausströmung unter gleichem Druck nicht so gross ist. Da aber keine sichere Reduktion der Ausschläge auf diese Weise erzeugt werden kann, ist der Versuch durch Umkehr der Ausschläge negative Träger nachzuweisen, aussichtslos; doch ist ihr Vorhandensein nicht wahrscheinlich, da sie sich bei der hohen Spannung, die erforderlich ist, um die positiven Träger zurückzuhalten, noch nicht bemerkbar machen.

Es war nicht ausgeschlossen, dass die beim Ammoniumamalgam auftretenden negativen Träger von dem zweiten durch Quecksilber perlenden Gase, dem Ammoniak herrühren. Tatsächlich verhält sich Ammoniak, wie die folgenden Versuche zeigen sollen, anders als Wasserstoff — aber nicht in dem erwarteten Sinne. Getrocknet in zwei Natronkalkröhren liess man ihn in dem früher skizzierten offenen Gefäss (Fig. 21), das man unter dem Abzug aufbaute, durch Quecksilber perlen. Die Isolationen wurden bei den Arbeiten mit diesem Gas aus Paraffin hergestellt, da von Ammoniak bestrichener Bernstein sofort leitend wird. (Die Leitfähigkeit verliert sich nach kurzer Zeit wieder). Das Ergebnis der Versuche war, dass weder bei tiefer noch bei hoher Stellung des Rohres die geringste Aufladung bemerkt wurde; Wasserstoff und Ammoniak werden nacheinander geperlt. Entsprechende Werte für die Effekte beider Gase sind nur dann zu erwarten, wenn man die gleichen Gasmengen pro Zeiteinheit durch das Quecksilber strömen lässt. Bei Gasen von verschiedenem Molekulargewicht erzielt man nur dann gleiche Mengen der Gase (nach dem Bunsenschen Ausströmungsgesetz), wenn die Drucke, unter denen sie stehen, sich wie die Wurzeln aus ihren Dichten verhalten. Ammoniak muss daher etwa mit dreimal grösserem Druck als Wasserstoff geperlt werden:

	Druck in cm Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen am Quecksilber
Wasserstoff	0·8	— 10·0
	1·0	— 13·3
	1·2	— 11·7
Ammoniak	2·0	—
	3·0	—
	6·0	—

Auch eine angelegte Spannnung von — oder + 385 Volt, die eventuell ausgesandte Teilchen beschleunigen musste, liess keine Auf-

ladung des Gases beim Durchperlen erkennen. Auch wenn etwa beide Trägerarten in gleicher Zahl vorhanden wären, hätten sie bei diesen Versuchen erscheinen müssen, da von der angelegten Spannung die Aussendung der einen Art etwas verzögert, die der anderen etwas beschleunigt worden wäre. Um zu wissen, ob andere Gase dabei auch ein spezifisches Verhalten zeigen, oder ob möglicherweise nur Ammoniak wegen seiner besonderen chemischen Eigenschaften aus dem Rahmen herausfällt, wurde als Versuchsgas jetzt Kohlensäure benutzt.

Durch dasselbe Rohr wird nacheinander Wasserstoff und Kohlensäure geleitet. Um vergleichbare Werte zu haben, musste man wieder — dem Bunsenschen Ausströmungsgesetze entsprechend — für Kohlensäure höhere Drucke anwenden als für Wasserstoff; Kohlensäure wurde etwa unter fünffachem Druck geperlt:

	Druck in cm Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen am Quecksilber
Wasserstoff	1·5	— 22·4
		— 21·8
		— 22·0
		— 22·0
Kohlensäure	7·2	— 22·5
		— 22·9
		— 22·5
		— 22·3

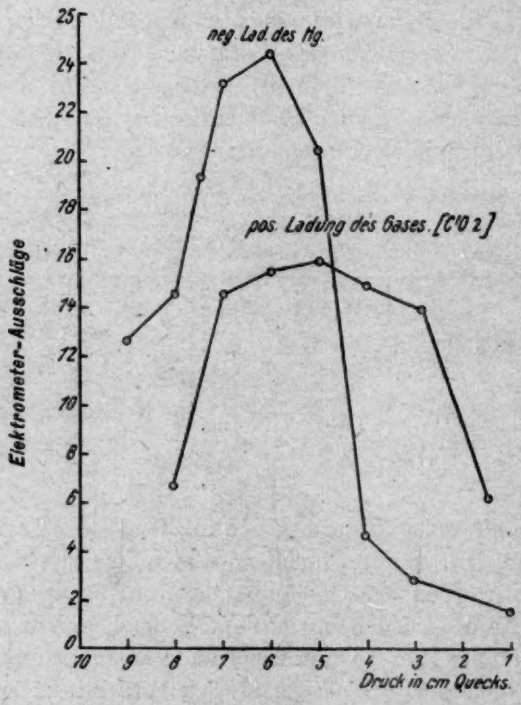
Das Ergebnis zeigt Werte gleicher Grösse für Wasserstoff und Kohlensäure. Zur nochmaligen Kontrolle des etwaigen Effektes von Ammoniak wurden jetzt nacheinander Kohlensäure und Ammoniak geperlt. Die Rohre wurden nach dem Versuch mit dem ersten Gas jedesmal gereinigt. Man bekam wie früher keine Ladung des Ammoniaks, während das Vergleichsgas Kohlensäure starke Ladung zeigte:

	Druck in cm Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen am Quecksilber
Kohlensäure	4·0	— 24·5
	5·0	— 25·5
	7·0	— 24·0
Ammoniak	2·0	—
	3·0	—
	6·0	—

Kohlensäure nachgeperlt gab wieder den grossen Ausschlag.

(Ausser Kohlensäure wurden noch Schwefeldioxyd und Sauerstoff geperlt, die beide die normalen Aufladungen zeigten. Ammoniak stand mit seinem indifferenten Verhalten isoliert da).

Die Druckkurven der Kohlensäure verlaufen genau wie die des Wasserstoffs (vgl. Fig. 24). Man erhält wieder ein stark ausgeprägtes Druckmaximum für die Aufladung des Quecksilbers und ein sehr flaches für die des Gases.



1 Sk.-T. = 0·5 Volt. Fig. 24.

Mit angelegter Spannung wurde auch bei diesem Gas versucht, die positiven Träger zurückzuhalten. Da man bei den auch bei Wasserstoff verwendeten Spannungen zu keinem anderen Ergebnis kam wie damals, wurde eine höhere Spannung, die man einer Hochspannungsmaschine entnahm, an das Quecksilber gelegt. Bei Anwendung einer Spannung von — 820 Volt erhielt man die folgenden Daten (die Rohrstellung war möglichst hoch, da sonst kleine Spritzer Fehler gaben):

Spannung am Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen an der Platte	Bemerkungen
Erde	+ 35·0 + 35·2 + 35·0	Druck = 4 cm Quecksilber Rohrtiefe = 1·2 mm
— 820 Volt	+ 33·8 + 33·6 + 34·5	
+ 820 Volt	+ 47·3 + 46·6 + 47·9 + 47·0	Der Gang des Elektrometers ist jedesmal abgerechnet.

Man bemerkt bei diesen hohen Spannungen in einem Falle eine Verstärkung der Aufladungen infolge vollständigerer Trennung der beiden Elektrizitäten des Gases und Quecksilbers, im anderen eine geringe Abnahme. Auf negative Träger jedoch — in deren Abwesenheit man bisher einen wesentlichen Unterschied dieser Effekte mit denen beim Ammoniumamalgam erkennt — ist auch aus diesen Versuchen (Kohlensäure und Wasserstoff verhalten sich analog) nicht zu schliessen. Wollte man von den Vorgängen des Wasserfalleffektes zurückschliessen auf die beim Quecksilber, so könnte man auf den Gedanken kommen, dass geringe Mengen anderer Substanz in der Flüssigkeit — in diesem Falle Quecksilber — gelöst, Träger anderen Vorzeichens gleichzeitig hervorbringen. Es ist das zunächst nur eine Vermutung, die allerdings gestützt ist durch die Ergebnisse der Beckerschen Arbeiten[1]), aber nach der Annahme Lenards[2]), wie die im Wasser gelösten Ionen auf den Effekt einwirken, kann man nicht ohne weiteres von den Lösungen der Elektrolyte im Wasser auf die von Metallen im Quecksilber schliessen. Immerhin ist nach allen Analogien höchstwahrscheinlich, dass es möglich ist, den Ammoniumamalgameffekt vollständig auf einen Perleffekt zurückzuführen, wenn nur die Bedingungen vollständig entsprechend sind. Nun können wir annehmen, dass das Ammoniumamalgam nicht momentan restlos zerfällt, sondern dass während des Auftretens der elektrischen Erscheinungen noch immer Amalgam unzersetzt vorhanden ist. Da diese Anschauung nach den genannten, noch nicht veröffentlichten Versuchen (S. 113) mit Sicherheit zutrifft, müssten wir beim Perleffekt also — um

[1]) Loc. cit.

[2]) Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. **29**, Abhandlung [1914], (siehe auch Ann. d. Physik **47**, 463 [1915]).

gleiche Resultate wie beim Ammoniumeffekt zu bekommen — Spuren von Metallen im Quecksilber lösen.

Es wurden wenige Milligram Zink in 1000 g Quecksilber gelöst. Der Effekt blieb bei hoher Stellung des Rohres etwas reduziert im früheren Sinn erhalten, kehrte sich jedoch um, wenn die Menge des Quecksilbers über der Rohröffnung zunahm, so dass man das eigentliche Sprudeln erzeugte, das in reinem Quecksilber keine elektrischen Aufladungen hervorrief. Folgende Zahlen mögen ein Bild davon geben:

Rohrstellung	Ausschläge in Sk.-T./Min.	Druck
	gemessen am Quecksilber	
hoch	$-12{\cdot}0$ $-11{\cdot}3$ (Platte geerdet)	1 cm Quecksilber
	gemessen an der Platte	
hoch	$+7{\cdot}8$ $+7{\cdot}6$ (Quecksilber geerdet)	1 cm Quecksilber
	gemessen am Quecksilber	
tief (mehr als 5 mm unter d. Quecksilb.-Oberfläche)	$+5{\cdot}8$ $+5{\cdot}2$ (Platte geerdet)	1 cm Quecksilber
	gemessen an der Platte	
tief (mehr als 5 mm unter d. Quecksilb.-Oberfläche)	$-4{\cdot}0$ $-3{\cdot}0$ (Quecksilber geerdet) $-3{\cdot}6$	1 cm Quecksilber

Kohlensäure verhält sich ebenso; nur Ammoniak bleibt wieder gänzlich indifferent:

	Ausschläge in Sk.-T./Min.	Rohrstellung	Druck
	gemessen am Quecksilber		
Kohlensäure	$+2{\cdot}0$ $+1{\cdot}8$	tief	3·8 cm Quecksilber
Ammoniak	— —	tief	2·5 cm Quecksilber
	gemessen an der Platte		
Kohlensäure	$-2{\cdot}2$ $-2{\cdot}1$	tief	3·8 cm Quecksilber
Ammoniak	— —	tief	2·5 cm Quecksilber

Bei diesem, geringe Mengen von Zink enthaltenden Quecksilber kann man nun die gesamten Erscheinungen des Ammoniumamalgameffektes wiederfinden. Lässt man bei hochgestelltem Rohr Gase durchperlen, so bekommt man nach dem obigen eine positive Aufladung des Gases. Jedoch lassen sich in diesem Falle, wo neben den positiven Trägern auch negative auftreten (je tiefer die Öffnung unter der Oberfläche ist, desto mehr überwiegen die negativen), die Gasladungen durch ans Quecksilber gelegte Spannung stark beeinflussen, in einer bestimmten Stellung des Rohres auch umkehren. Diese war abhängig von der Konzentration des Zinks im Amalgam. Je konzentrierter die Lösung war, desto höher lag die betreffende Stelle, in der die positive Gasladung durch die ans Quecksilber angelegte Spannung von — 220 Volt in negative umgekehrt wurde. Bei Lösungen von etwa 0·01—0·03 g Zink in 1000 g Quecksilber konnte man immer eine geeignete Rohrstellung finden, in der sich die Ammoniumamalgamphänomene imitieren liessen. Das Quecksilber wurde negativ, das Gas positiv geladen, wie in reinem Quecksilber, wurde aber negativ, wenn — 220 Volt am Quecksilber lagen; umgekehrt kann man nun auch durch eine mit + 220 Volt geladene Platte die Quecksilberladung in positive verwandeln, wie es bei den Ausgangsversuchen mit Ammoniumamalgam gefunden wurde (S. 101). Einige Zahlen sollen das Gesagte beweisen (geperlt wird Wasserstoff):

Spannung	Ausschläge in Sk.-T./Min.
am Quecksilber	gemessen an der Platte
Erde	+ 6·9
	+ 7·0
— 220 Volt	— 4·0
	— 3·6
+ 220 Volt	+ 10·0
	+ 10·4
an der Platte	gemessen am Quecksilber
Erde	— 10·2
	— 10·5
	— 10·6
+ 220 Volt	+ 3·6
	+ 3·4
	+ 3·5

Während bei reinem Quecksilber in dieser Anordnung jede angelegte Spannung ohne wesentlichen Einfluss gewesen war, erkennt

man hier eine deutliche Einwirkung. 1000 g Quecksilber enthielten etwa 0·03 g Zink. Die Rohröffnung lag 1·5 mm unter der Quecksilberoberfläche. Bei höherer Stellung bekam man keine Umkehr, wohl aber ebenfalls starke Beeinflussung durch die angelegte Spannung im obigen Sinne:

Spannung an der Platte	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen am Quecksilber	Rohrtiefe
Erde	−12·0 −13·1	1·2 mm
+220 Volt	− 8·0 − 7·8	—

Daraus kann man schliessen, dass jetzt bei jeder Rohrstellung auch negative Träger auftreten, die, wie im letzten Fall, allerdings von den positiven verdeckt werden, wenn die Quecksilberschicht über der Öffnung gering ist.

Geht man aber zu grösseren Zinkkonzentration über, so verschwindet schliesslich die überschüssige positive Aufladung des Gases auch in sehr hoher Rohrstellung vollständig, sowie die entsprechende negative des Quecksilbers, und kehrt sich um, wie die folgenden Zahlen zeigen sollen (geperlt wird durch 0·01 %iges Zinkamalgam):

Rohrstellung	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen am Quecksilber	Rohrstellung	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen an der Platte
hoch	+5·2 +5·3 (Platte geerdet)	hoch	−1·5 −1·5 (Quecksilber geerdet
tief	+7·2 +7·0	tief	−3·5 −3·7

Gleichzeitig erkennt man, dass die Werte bei tiefer Rohrstellung grösser sind als bei hoher, bei der sich nach den folgenden Versuchen ausser den negativen Trägern immer noch positive — jetzt in der Minderzahl — feststellen lassen. Bei tiefer Stellung steigen dagegen, wie man nach den früheren Versuchen mit reinem Quecksilber erwarten kann, nur negative Träger auf:

Spannung am Quecksilber	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen an der Platte	Rohrstellung
Erde	−1·5 −1·5	hoch
+220 Volt	+2·0 +2·0	—
Erde	−2·5 −2·5	tief
+220 Volt	— —	—

Eine stärkere Zinkkonzentration verursachte eine Verunreinigung der Quecksilberoberfläche und wurde daher nicht mehr versucht.

Um wieder genau die alten Verhältnisse, wie unter IV, 2a) beschrieben, zu bekommen, musste man das Quecksilber einer gründlichen Reinigung unterwerfen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass der für reines Quecksilber charakteristische Effekt schon durch Spuren zufälliger metallischer Verunreinigungen entstellt werden kann. Sie müssen aufs peinlichste vermieden werden. Ein einfaches Destillieren des nicht mehr völlig reinen Quecksilbers ohne nachträgliches anhaltendes Durchsaugen von trockener Luft und mehrstündiges Schütteln mit Merkuronitrat genügte im allgemeinen nicht, wie an den beim Sprudeln auftretenden negativen Trägern beobachtet werden konnte, die das beste Kriterium für chemisch kaum nachweisbare Verunreinigungen sind. Während aber beim Sprudeln von Kohlensäure negative Träger schon bei den kleinsten Verunreinigungen bemerkbar wurden, traten sie bei Wasserstoff noch nicht auf, so dass das erste Gas beim Durchsprudeln ein besserer „Indikator" geringer Unreinheit ist, als das zweite:

	Ausschläge in Sk.-T./Min. gemessen an der Platte	Druck	Rohrstellung tief
Kohlensäure	−1·8 −1·7	3 cm	6 mm
Wasserstoff	— —	1 cm	6 mm
Kohlensäure (nachgeperlt)	−2·0 −1·9	3 cm	6 mm

Es ist fraglich, wie man sich die merkwürdige Erscheinung zu deuten hat, dass es beim Abreissen der rein positiven Träger aus reinem Quecksilber günstiger ist, die Rohröffnung dicht unter die Oberfläche des Quecksilbers zu stellen, während beim Abreissen der negativen Träger aus Amalgamen die Stellung des Rohres ohne Einfluss ist. Wahrscheinlich haben wir es ja im letzten Falle mit grösseren Trägern zu tun — analog den Komplexen bei wässrigen Lösungen — (die Geschwindigkeit ist entsprechend geringer, so dass man sie mit angelegter Spannung zurückhalten kann [S. 127]), während bei reinem Quecksilber feinere Teilchen abgerissen werden. In diesem Falle ist wohl einzusehen, dass das Abreissen dieser feinen Teilchen besser erreicht wird, wenn — wie es bei hoher Stellung des Rohres der Fall ist — kleine Bläschen die Oberfläche durchbrechen, als wenn die Gase sprudelnd entweichen, während für das Abreissen komplexer Teile ein Sprudeln ebenso wirksam sein kann. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei wässrigen Lösungen, wo — nach Lenards Zusammenfassung — „ein Abreissprozess, welcher die kleinen Teile bevorzugt", den Ladungseffekt des Gases nach der negativen Seite hin (bei Wasser sind primär abgerissene Teile negativ), merklich verschiebt[1]).

V. Schlussbetrachtungen.

1. Über den Mechanismus der Erscheinungen.

Die zum Ausgang genommene Frage nach dem Grunde des Zustandekommens der elektrischen Erscheinungen beim Ammoniumamalgamzerfall erscheint nun nach den letzten Versuchen des Gasperlens durch Amalgame restlos erklärt zu sein. Da beide Fälle genau die gleichen Gesetzmässigkeiten aufweisen — gleichen Ladungssinn, gleiche Art der Träger und sogar gleichgeformte Druck- und Temperaturkurven — müssen wir beide auf die gleiche Ursache zurückführen.

Die Aufladungen beim Sprudeln von Gasen durch Flüssigkeiten hat man im Anschluss an die Arbeit von Lenard über die Wasserfallelektrizität zurückgeführt auf eine Berührungselektrizität zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Lenard ist später zu der Ansicht gelangt, dass eine wirkliche Berührungselektrizität zwischen Gasen und Flüssigkeiten zum mindesten nicht erwiesen sei[2]). Die Aufladung beim

[1]) Ph. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. **29**, 12, Abhandlung (1914).
[2]) Ph. Lenard, Ann. d. Physik **47**, 476, Anm. 1 (1915).

Durchsprudeln wird nunmehr so gedeutet, dass in der Oberfläche reiner elektrolytfreier Flüssigkeiten eine elektrische Doppelschicht vorhanden sei, wobei eingehend begründet wird, dass deren negativer Teil immer nach aussen gerichtet ist. Die Gasblasen reissen beim Durchbrechen der Oberfläche die obersten negativ geladenen Teile ab. Wenden wir diese Anschauung auf das Ammoniumphänomen und das Durchperlen durch Quecksilber an, so dürfen wir annehmen, dass die aus der Oberfläche entweichenden bzw. durch die Oberfläche perlenden Gase nach dem gleichen Prozess geladene Teile aus dem Quecksilber herausreissen.

Eine Schwierigkeit für die unmittelbare Übertragung der Lenardschen Anschauung bietet jedoch die Tatsache, dass aus der Oberfläche des Quecksilbers im wesentlichen nur positive Träger abgerissen werden. Man muss danach für die Oberflächenbeschaffenheit des Quecksilbers andere Annahmen machen als für die der Dielektrika und es dürfte unter diesem Gesichtspunkt das Studium des Lenardeffektes an flüssigen Metallen — wie Lenard selbst bereits andeutet — zur Aufklärung über ihre Oberflächenbeschaffenheit beitragen.

Eine weitere Schwierigkeit für die Deutung des Ammoniumeffektes nach Lenard besteht zunächst noch darin, dass man es nicht mit einem eigentlichen Durchtreten der Gase durch die Quecksilberoberfläche zu tun hat, sondern dass man — wie a. a. O. (S. 113) ausgeführt ist — ein Entweichen der Gase aus der Oberfläche annehmen muss. Jedoch kann man mit Recht beide Vorgänge inbezug auf das Hervorbringen elektrischer Effekte als identisch ansehen, da es nach Lenard nur auf den geschilderten Abreissprozess ankommt, der aber bei der Trennung der Gase vom Quecksilber innerhalb der Oberfläche so gut wie bei ihrem Durchperlen stattfinden kann. Dass es für erfolgreiche Versuche nicht nötig ist, das Gas aus der Tiefe des Quecksilbers heraussprudeln zu lassen, zeigen die Versuche mit hoher Stellung der Rohröffnung. Es sei am Schluss dieser Betrachtungen über den Amalgameffekt zusammenfassend noch einmal wiederholt, dass der durch die Zersetzung entstehende Wasserstoff allein der Träger der Ladung ist, während Ammoniak ungeladen entweicht, entsprechend den früheren mit negativem Ergebnis angestellten Versuchen, dieses Gas zu positiv oder negativ geladener Platte abzulenken, an der es durch Nesslers Reagenz nachgewiesen werden sollte. Das beim Ammoniumeffekt vorhandene Auftreten von geringen Mengen negativer Träger neben den positiven, die weitaus in der Überzahl entstehen, ist zurückzuführen auf eine geringe Menge unzersetzten Ammoniums im Amalgam.

2. Über die Versuche McCoys.

Nachdem der Effekt des Ammoniumamalgams gedeutet ist, sollen die Versuche McCoys, speziell die über organische Ammoniumamalgame, kurz gestreift werden.

Seine ersten Versuche erstreckten sich in Wiederholung der Versuche von Coehn auf das Verhalten des gewöhnlichen Ammoniumamalgams. Seine Ergebnisse sind mit denen Coehns bis auf die Tatsache übereinstimmend, dass er neben den positiven Trägern auch negative nachweist. Doch wird diese Differenz nach den hier angestellten Versuchen einfach aus dem Umstand erklärlich, dass beide Experimentatoren bei verschiedenen Temperaturen arbeiteten. Tatsächlich findet man ja bei hoher Temperatur kaum merkliche Mengen negativer Träger, die aber gegen die niedrigeren Temperaturen hin, die für McCoys Versuchsanordnung nötig waren, bedeutend zunehmen, trotzdem der Druck wesentlich geringer ist. Waren nun bei diesen Amalgamen die positiven Träger immer noch in der grossen Mehrzahl vorhanden, so änderte sich dieses Verhalten gänzlich, als McCoy die gleichen Versuche mit Tetramethylammoniumamalgam anstellte. So merkwürdig diese Tatsache anfänglich anmutet, so liegt nach den gewonnenen Anschauungen über das Entstehen negativer Träger nichts aussergewöhnliches mehr darin. Es wurde früher bewiesen, dass ihr Auftreten nur abhängig ist von dem Gleichgewicht zwischen zerfallenem und unzerfallenem Amalgam, das selbstverständlich ausser von der Temperatur auch von der Natur des Stoffes abhängen muss. Nach der von McCoy angegebenen Umkehr der Aufladung beim Übergang zu Tetramethylammoniumamalgam ist zu schliessen, dass bei diesem Körper das Gleichgewicht nach der Seite des unzerfallenen Amalgams hin verschoben ist, falls man voraussetzen darf, dass die dort aufsteigenden Gase (CH_4 und C_2H_4) qualitativ ebenso wirken wie Wasserstoff.

3. Ergebnisse von de Broglie und Becker.

Zum Schluss mögen noch Vergleiche angestellt werden zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit mit denen, die de Broglie[1]) einerseits und Becker[2]) andererseits beim Verhalten von Gasen gegen Quecksilber beim Sprudel- bzw. Falleffekt fanden. Der Behauptung de Broglies, dass nur feuchtes Quecksilber Aufladungen zeigt, muss nach den

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

angestellten Versuchen widersprochen werden in Übereinstimmung mit den Resultaten Beckers. de Broglie scheint grössere Wassermengen auf dem Quecksilber gehabt zu haben, denn er spricht von einem Abtupfen des Wassers. Zudem müsste der Sinn der Aufladungen bei reinem Quecksilber umgekehrt gewesen sein, als bei dem von ihm vermuteten Wasserfalleffekt, was wohl aufgefallen wäre. Vermutlich hat de Broglie aus einer tief unter die Oberfläche des Quecksilbers gestellten Spitze das Gas ausströmen lassen. — In dieser Anordnung wurde auch hier keine Aufladung gefunden, sodass damit seine irrtümliche Behauptung, dass trockenes Quecksilber keine Effekte gibt, erklärt ist.

Schliesslich soll hier noch auf die ähnliche Fragen behandelnden Beckerschen Arbeiten eingegangen werden. Becker fand — um das Wesentlichste herauszugreifen — erhebliche Unterschiede, je nachdem, ob er den Quecksilberstrahl auf Eisen oder Quecksilber fallen liess. Bei einer Unterlage von Eisen fand er sowohl in Wasserstoff-, wie in Kohlensäureatmosphäre weit überwiegend positive Träger, nebenher wenige negative (bei Kohlensäure mehr als bei Wasserstoff, wo sie fast zu vernachlässigen waren). Vertauschte er nun den Eisenblock gegen eine Quecksilberwanne, so trat (merkwürdigerweise nur in Kohlensäure) eine Verminderung der positiven und in jedem Falle Anreicherung der negativen Träger auf. Nach den später veröffentlichten Erklärungen Lenards über den Mechanismus der Falleffekte dürfte nun die Natur der Unterlagen keine Rolle spielen, solange sie nicht die Flüssigkeit selbst verunreinigen; und nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen scheinen die Differenzen allein dadurch bedingt zu sein, dass die Eisen- und Quecksilberunterlagen die Flüssigkeit verschieden fein zerteilen. Es liegt nämlich in der oben genannten Umkehr des Ladungssinnes beim Fall in Kohlensäure, wenn man den Eisenblock gegen eine Quecksilberwanne vertauscht, dieselbe Gesetzmässigkeit vor, wie sie im Perl- bzw. Sprudeleffekt beim Übergang von höher- zu tiefergestelltem Rohr herausleuchtet. Diese Umladung beim Sprudeleffekt ist aber nur dann erhalten, wenn Spuren von Metallen im Quecksilber gelöst waren. Dürfte man nun die Annahme machen, dass das von Becker verwandte Quecksilber auch nur im geringsten Masse verunreinigt war, so liegt eine vollständige Analogie zwischen dem Perleffekt und Falleffekt bei einer Unterlage von Eisen einerseits und dem Sprudeln und Fallenlassen auf Quecksilber andererseits vor. Zu dieser Annahme einer Verunreinigung sind wir aber nach Beckers eigenen Angaben berechtigt. Becker erfuhr nämlich

aus der Analyse seines Quecksilbers, dass Verunreinigungen bis zu 0·02% vorhanden waren[1]), einer Menge, die nach den hier angeführten Arbeiten mit Amalgamen schon einen merklichen Einfluss haben musste. Becker spricht selbst von einer möglichen Einwirkung der Glaswand auf das Quecksilber während des Destillationsprozesses bei der herrschenden hohen Temperatur, und entsprechend konnte hier sowohl wie bei Becker festgestellt werden, dass die Menge der negativen Träger sogar durch das Destillieren anwachsen konnte, ein Kriterium für die zunehmende Unreinheit der Substanz (vgl. S. 127).

Dass die Umkehr der normalen Ladung beim Fallen des Strahles auf Quecksilber, nach der Analogie mit dem Sprudeleffekt zu urteilen, auf diese Verunreinigungen zurückzuführen ist, scheint danach höchst wahrscheinlich; dass sie bei Kohlensäure als Versuchsgas bei den geringsten Unreinheiten erscheinen kann, während sie bei Wasserstoff noch nicht aufzutreten braucht, wurde im Sprudeleffekt in gleicher Weise gefunden (vgl. S. 127).

Das von Becker beobachtete Auftreten von zwei Trägerarten bei einem reinen Lösungsmittel, wie in diesem Falle reinem Quecksilber, das von ihm selbst als abnorme Erscheinung empfunden wurde und später nach der Lenardschen Theorie nicht mehr zu verstehen war, ist nach dem Gesagten höchstwahrscheinlich auch auf diese geringe Unreinheit der Substanz zurückzuführen. Nach den hier angestellten Versuchen mit angelegter Spannung konnte gefolgert werden, dass bei chemisch reinem Quecksilber nur eine Trägerart vorhanden ist.

Genaue Angaben darüber und mithin eingehender durchgeführte Vergleiche mit den Beckerschen Arbeiten erlaubten aber nur Versuche mit einem Kondensator zur Trennung von etwa vorhandenen zwei Trägerarten. Ein Kondensator konnte jedoch in der hier skizzierten, für die Lösung der Hauptfrage günstigsten Versuchsanordnung (S. 115) nicht mit Erfolg angewandt werden und war auch zwecklos zur Auffindung von Analogien zwischen dem Sprudeleffekt einerseits und den Effekten beim Ammoniumamalgamzerfall andererseits, wie sie hier allein ins Auge gefasst wurden. Soweit es überhaupt bei den verschiedenartig angestellten Versuchen zu erwarten war, liegen wohl Übereinstimmungen zwischen den Beckerschen Ergebnissen bei den Fallversuchen und denen, die hier beim Perl- und Sprudeleffekt erhalten wurden, in grosser Zahl vor. Vor allem steht das Hinzukommen anderer (negativer) Träger beim Lösen von Metallen

[1]) A. Becker, Ann. d. Physik **29**, 920 (1909).

im Quecksilber, das eine — nach der Lenardschen Theorie zunächst nicht erklärliche — Übereinstimmung mit den Lösungen von Elektrolyten im Wasser darstellt, in völligem Einklang mit den von Becker erzielten Resultaten.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Versuchsanordnung angegeben, welche ermöglicht, die elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams quantitativ zu verfolgen. Der Vergleich der dabei gefundenen Gesetzmässigkeiten mit denen, welche Gase beim Durchperlen durch Quecksilber aufweisen, führt dazu, den Ammoniumeffekt als Lenardeffekt zu deuten, d. h. als herrührend von der Elektrizitätserregung, welche Gase beim Durchperlen durch Flüssigkeiten verursachen. Dass beim Zerfall des Ammoniumamalgams der Durchtritt von Gasbläschen durch die spiegelnd blanke Quecksilberfläche auch mikroskopisch nicht erkennbar ist, wird auf den überaus feinen Zerteilungsgrad, in dem die Gase hier auftreten, zurückgeführt.

Zum Schluss danke ich Herrn Professor Dr. A. Coehn, meinem hochverehrten Lehrer, für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und die unermüdliche Geduld, mit der er in liebenswürdiger Weise auf alle meine Fragen einging.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Phys.-Chem. Instituts, März 1920.

Über Kationkatalyse.

IV. Mitteilung[1]).

Von

Bror Holmberg.

(Eingegangen am 6. 11. 20.)

I. Einleitung.

Für die bei meiner „Kationkatalyse" in Frage kommenden Reaktionen kann man das allgemeine Schema

$$AR' + B' = AX' + Y' + \cdots \quad \text{(I)}$$

$$MAR + B' = MAX + Y' + \cdots \quad \text{(II)}$$

$$AR' + MB = AX' + MY + \cdots \quad \text{(III)}$$

und

$$MAR + MB = MAX + MY + \cdots \quad \text{(IV)}$$

aufstellen. In den meisten Fällen könnte man auch nur

$$AR' + B' = AB' + R' \text{ usw.}$$

schreiben, aber es kommen auch Reaktionen vor, welche nicht nur in einer einfachen Substitution bestehen, wie z. B. die alkalische Zersetzung β-haloidsubstituierter Säuren und Chlorhydrinsäuren, wobei ungesättigte Säuren und Glycidsäuren neben Haloidsalz der Base und Wasser entstehen. Das wesentliche ist doch nur, dass in der einen reagierenden Komponente (*MAR*) das bei der Umsetzung direkt beteiligte Radikal nur aus einem Teil der als Anion abspaltbaren Atomgruppe besteht, während in dem anderen Reaktionsteilnehmer (*MB*) der ganze negativ ionisierbare Teil als Radikal funktioniert.

[1]) Der Herr Verfasser hat seine Zustimmung zu einer wesentlichen Kürzung der Tabellen gegeben. Es ist demnach meistens nur der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten — unter Zufügung einer Fehlergrösse — mitgeteilt worden, sofern nicht in der Versuchsreihe ein Gang erkennbar war. (Red.)

Um die Abhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstante von der Metall(ion)-Konzentration zu repräsentieren, habe ich zuerst die empirisch gefundene Gleichung

$$C = C_M [M]^d \qquad (1)$$

verwendet, aber bei einer präliminären theoretischen Bearbeitung[1]) des damals zusammengebrachten Materials[2]) kam ich durch Vernachlässigung der Reaktion (IV) und dank einiger anderen Approximationen zu der linearen Gleichung

$$C = P + Q[M]. \qquad (2)$$

Im allgemeinen lassen sich die Messungen ganz gut durch beide Gleichungen repräsentieren, aber die theoretische Forderung, dass der Wert der Konstante P in der letzten Formel bei derselben Säure unabhängig von der Art des Kations sein soll, ist nur schlecht erfüllt, wodurch die gemachten Vereinfachungen als etwas zu weitgehend erscheinen.

Vorläufig schien mir indessen die Gültigkeit der linearen Gleichung (2) genügend, um die Annahme zu bestätigen, dass die Reaktionen (II)

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 464 (1913).

[2]) Später habe ich noch folgende Untersuchungen über Kationkatalyse publiziert: Kinetik der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Chloracetate und Chloracetamid, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 385 (1914).

Försök med laktonsyror, Svensk Kemisk Tidskrift **30**, 190 (1918), Chem. Zentralbl. 1919, I, 211. Unter anderem wurde die alkalische Verseifung der Parakonsäure zu Itamalsäure durch Natron und Baryt bei 25° untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung waren unabhängig von der Konzentration, aber sie waren in den Baryumversuchen etwa 25% grösser als in den Natriumversuchen.

Alkalisk sönderdelning av halogensuccinamidsyror, Skrifter o. s. v. Kungl. Tekniska Högskolans, Stockholm 1918. Für die Reaktion

$$MOCOCHXCH_2CONH_2 + MOH = MOCOCH{:}\,CHCONH_2 + MX + H_2O$$

ist bei 25° und für die Zeit in Minuten:

$$\text{für } X = Br \qquad C = 6{\cdot}85\,[Na]^{1/10} = 9{\cdot}94\,[ba]^{1/10}$$
$$\text{und für } X = J \qquad C = 8{\cdot}78\,[Na]^{1/20} = 12{\cdot}0\,[ba]^{1/10}.$$

Förtvålning av Jodättiksyra, Meddelanden från K. V. A.s Nobelinstitut **5**, Nr. 11 (1919), Chem. Zentralbl. 1919, I, 817. Für die Reaktion

$$MOCOCH_2J + MOH = MOCOCH_2OH + MJ$$

ist bei 25° (Zeit in Stunden):

$$C = 0{\cdot}106\,[Na]^{0{\cdot}1} = 0{\cdot}220\,[ba]^{0{\cdot}2}.$$

Auch in meinen „Stereochemischen Studien", Arkiv för kemi usw. **6**, Nr. (1), 8, 17 und 23 befinden sich mit stereochemischen Versuchen kombinierte kinetische Messungen, welche verschiedene Umsetzungen mit Haloidbernsteinsäuren betreffen.

und (III) merkbar schneller als die Reaktion (I) verlaufen, und ich habe dann[1]) auch versucht, mir eine Auffassung über das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen (II) und (III) zu verschaffen. Das Fehlen einer „Kationkatalyse" bei Umsetzungen von starken Basen mit an und für sich indifferenten Stoffen wie Methyl- und Äthylacetat, Epichlorhydrin und gewöhnlichen Chlorhydrinen, γ-Valerolakton usw. scheint ja anzudeuten, dass die undissoziierte Base wenigstens nicht wesentlich schneller als das Hydroxylion reagieren kann, und kinetische Versuche mit Alkoholaten, Phenolaten usw. und Haloidestern in Alkohollösungen[2]), wo die elektrolytische Dissoziation ziemlich schwach ist, haben ergeben, dass z. B. die Reaktion

$$CH_3J + NaOC_2H_5 = CH_3OC_2H_5 + NaJ$$

langsamer als die Reaktion

$$CH_3J + \overline{OC}_2H_5 = CH_3OC_2H_5 + \bar{J}$$

vor sich geht.

Bei der Einwirkung einer starken Base auf das Salz einer haloidsubstituierten Säure, einer Estersäure, einer Laktonsäure usw. dürfte also die „Kationkatalyse" in erster Linie darauf beruhen, dass das undissoziierte Salz [Reaktion (II)] schneller als das entsprechende Anion [Reaktion (I)] mit dem Hydroxylion reagiert[3]).

Was die undissoziierte Base betrifft, so dürfte man sie also, ohne grössere Fehler zu begehen, ausser Rechnung lassen können, so lange es sich nur um starke Basen in verdünnten Wasserlösungen handelt, aber da z. B. die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung von Äthylacetat durch Natron bei nicht zu grossen Konzentrationen unabhängig von der Anfangskonzentration ist und nur sehr wenig von Natriumsalzen erniedrigt (bei einigen Salzen sogar schwach erhöht) wird[4]),

[1]) Teknisk Tidskrift, Avdelning för Kemi och Bergsvetenskap 1917, Heft 1.

[2]) Siehe z. B. S. F. Acree, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 623 (1916).

[3]) Ich stelle mich also jetzt in Gegensatz zu G. Bredig [Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 539 (1912)] und S. F. Acree [Americ. Chem. Journ. **48**, 361 (1912)], welche die undissoziierten Basenmoleküle für die Kationkatalyse verantwortlich machen wollten, sowie zu G. Senter [Journ. Chem. Soc. **91**, 460 (1907)], welcher meinte, dass Natriumsalze wie $NaCl$, $NaNO_3$ oder Na_2SO_4 die Geschwindigkeit der Reaktion

$$NaOCOCH_2Cl + NaOH = NaOCOCH_2OH + NaCl$$

vergrössern, weil sie das Reaktionsvermögen des Hydroxylions in irgend einer Weise erhöhen, während sie ohne Einwirkung auf das Reaktionsvermögen des Chloracetats sein sollen.

[4]) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 112 (1887). — G. Senter und F. Bulle, Journ. Chem. Soc. **101**, 2528 (1912).

so scheint es bei einem strengeren Theoretisieren richtiger, das Reaktionsvermögen der undissoziierten (starken) Base und das des Hydroxylions gleich gross anzunehmen. — Da die Reaktion zwischen einem chloressigsauren Salz und Kaliumxanthogenat kationkatalytisch beschleunigt wird, während dies bei derselben Reaktion mit Chloracetamid nicht der Fall ist, so muss die analoge Auffassung hier sein, dass das Xanthogenatmolekül und das Xanthogenatanion praktisch gleich schnell mit einem und demselben Chloressigsäurederivat reagieren, aber die Geschwindigkeit ist grösser, wenn dies Derivat ein Chloracetatmolekül, als wenn es das Chloracetation ist.

Gemäss dieser Auseinandersetzung darf man also Gleichung (I) mit (III) und (II) mit (IV) zusammenschlagen, und das obige Schema wird dann vereinfacht zu:

$$\underset{\alpha(a-x)}{AR'} + (\underset{b-x}{B'} + MB) = AX' + Y' \cdots \qquad (V)$$

und

$$\underset{(1-\alpha)(a-x)}{MAR} + (\underset{b-x}{B'} + MB) = MAX + Y' + \cdots \qquad (VI)$$

Wenn α den Dissoziationsgrad des ersten Stoffes bedeutet, so geht also die Geschwindigkeitsgleichung der Bruttoreaktion

$$\frac{dx}{dt} = C(a-x)(b-x)$$

in

$$\frac{dx}{dt} = [C_i\alpha(a-x) + C_m(1-\alpha)(a-x)](b-x)$$

über. Wenn man die Dissoziationskonstanten der anwesenden starken Elektrolyte gleich gross setzt, so wird α während des Ablaufes der hierhergehörigen Reaktionen konstant, und dass es wirklich so ist, geht aus der Gangfreiheit der Geschwindigkeitskonstante binnen den verschiedenen Serien hervor. Man bekommt daher zum Schluss

$$C = C_i\alpha + C_m(1-\alpha) \qquad (3)$$

oder, wenn k die Dissoziationskonstante der anwesenden Elektrolyte und $[M]$ ihre Gesamtkonzentration ist:

$$\left.\begin{aligned} C = C_i\left(-\frac{k}{2[M]} + \frac{1}{2[M]}\sqrt{k^2+4k[M]}\right) \\ + C_m\left(1 + \frac{k}{2[M]} - \frac{1}{2[M]}\sqrt{k^2+4k[M]}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Wenn $a = b$ und keine anderen Elektrolyte von Anfang her an-

wesend sind, kann man schreiben:

$$C = \frac{1}{4a}\left[C_i\left(-k + \sqrt{k^2 + 8ka}\right) + C_m\left(4a + k - \sqrt{k^2 + 8ka}\right)\right]. \quad (5)$$

Die Gleichung (3)[1]) haben Acree und seine Mitarbeiter bei mehreren Reaktionen in alkoholischen Lösungen verwendet, wobei sie den Dissoziationsgrad α durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten. Bei ihnen bezieht sich jedoch das α auf die Komponente, welche oben als *MB* bezeichnet wurde, während der andere reagierende Stoff ein Nichtelektrolyt war. In meinen Gleichungen bedeutet dagegen α den Dissoziationsgrad des Elektrolyten *MAR*, während der Dissoziationsgrad des anderen herausfällt, weil ich für ihn $C_i = C_m$ angenommen habe. Wenn man nicht das tut, kommt man zu einer dreikonstantigen — oder, wenn man die Dissoziationskonstante mitrechnet, vierkonstantigen — Gleichung, welche R. Wegscheider[2]) in einer ausführlichen Auseinandersetzung über die Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System vorgeschlagen und bei einigen meiner älteren Messungen geprüft und sehr gut verwendbar gefunden hat. Der theoretische Wert einer Gleichung mit so vielen Konstanten ist jedoch nicht besonders gross, aber Wegscheider findet auch, dass man mit der zweikonstantigen Gleichung (3) oben herauskommen kann, und wie er selber bemerkt, wird „daher die Annahme möglich, dass einer der beiden reagierenden Stoffe (aber nicht beide, da sonst die Geschwindigkeitskonstante von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein müsste) im undissoziierten und ionisierten Zustand gleich rasch reagiert." Ob dies von dem Elektrolyten *MAR* oder von *MB* gilt, lässt sich aber nicht entscheiden, solange man ihnen nicht hinreichend verschiedene Dissoziationskonstanten zuschreiben kann. Aus Analogiegründen bin ich zwar oben zu einer gewissen Auffassung hierüber gekommen, aber die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für konstitutive Einflüsse macht solche Schlüsse sehr unsicher.

[1]) Wenn man mit N. Bjerrum [Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918)] die starken Elektrolyte als vollständig dissoziiert ansieht, so muss man aus der Kationkatalyse schliessen, dass die interionigen Kräfte die Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen erhöhen, und in der Tat hat schon van't Hoff [Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3277 (1898)] und später J. Meyer [Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 81 (1909) und **67**, 257 (1909)] und ich [Svensk Kemisk Tidskrift **24**, 95 (1912) und Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 466 (1913)] solche Spekulationen angestellt. Es scheint mir übrigens, dass meine Gleichung (1) oben wenigstens formal einigermassen mit Bjerrums Ansätzen im Einklang steht, wenn auch die grossen Variationen in den Zahlenwerten des Exponenten d etwas unbequem sein dürften.

[2]) Monatsh. f. Chemie **39**, 1. und 2. Heft (1918).

Ich habe daher nach Reaktionen gesucht, bei welchen der Elektrolyt *MB* auch in sauren Lösungen existieren kann, um dabei den anderen Elektrolyten auch als freie Säure *HAR* verwenden zu können. Es wäre dann zuerst qualitativ zu erwarten, dass die Reaktion von *MB* schneller mit der wenig dissoziierten freien Säure als mit ihrem Salz reagieren würde, und in der Tat wird dies von einigen schon vorliegenden Beobachtungen bestätigt. So fand z. B. E. Fischer[1]), dass in Xanthinderivaten, welche indifferent sind, die Amidbindung — *CO . NH* — viel schneller durch Basen hydrolysiert wird als in verwandten Verbindungen von saurem Charakter, und H. Goldschmidt und L. Oslan[2]) haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natron auf Acetessigester nur (oder praktisch nur) der wegen Hydrolyse freie Ester durch die überschüssige Base verseift wird. Meine Versuche über die Razemisierung aktiver Brom- und Jodbernsteinsäuren durch die entsprechenden Haloidsalze[3]) sind auch hier zu erwähnen. Besonders bei dieser Säure habe ich quantitative Messungen anstellen können, und das Ergebnis war dabei, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Razemisierung bei Verwendung von 0·5 norm. *KJ*-Lösung (bei 25° und mit der Zeit in Stunden) waren: für freie Säure $C = 0{\cdot}18$, für saures Salz $C = 0{\cdot}067$ und für neutrales Salz $C = 0{\cdot}023$[4]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3266 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3390 (1899).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **88**, 576 (1913). — Svensk Kemisk Tidskrift **29**, 56 (1917), Chem. Zentralbl. 1919, I, 211. — Arkiv för kemi usw. **6**, Nr. 23 (1917), Chem. Zentralbl. 1918, I, 1147.

[4]) Die Frage, ob das Jodid als Ion oder als Salzmolekül reagiert, glaubte ich damals bei Versuchen mit etwa 0·2 molaren *l*-Jodbernsteinsäurelösungen dahin beantworten zu können, dass nur das Jodion reagiert, und tatsächlich erhielt ich gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten *C*-Werten, wenn ich den Natrium- und Kaliumjodiden die Dissoziationskonstante $k = 2{\cdot}5$ gab und $C = 0{\cdot}408\,[J']$ setzte. Der Wert der Dissoziationskonstante scheint ja jedoch unerwartet gross, und nachdem

	$C_{gef.}$	$C_{ber.\ (k = 2{\cdot}5)}$	$C_{ber.\ (k = 0{\cdot}4)}$
$[NaJ] = 1{\cdot}000$	0·315	0·313	0·320
„ $= 0{\cdot}500$	0·173	0·174	0·172
„ $= 0{\cdot}230$	0·0865	0·0866	0·0852
„ $= 0{\cdot}115$	0·0449	0·0449	0·0449
„ $= 0{\cdot}0576$	0·0232	0·0230	0·0234
$[KJ] = 1{\cdot}003$	0·325	0·313	0·321
„ $= 0{\cdot}521$	0·181	0·181	0·179
„ $= 0{\cdot}256$	0·0922	0·0956	0·0939
„ $= 0{\cdot}104$	0·0410	0·0408	0·0409
„ $= 0{\cdot}0558$	0·0228	0·0223	0·0226

Bei dem Suchen nach anderen, passenderen Reaktionen habe ich auch an die von P. Klason[1]) entdeckte Bildung von Rhodanessigsäure aus Chloressigsäure und Rhodankalium gedacht, und nachdem einige Vorversuche, die ich Herrn Kand. P. Sederholm verdanke, gezeigt hatten, dass Rhodanide mit Chlor- und Bromacetaten nur langsam, mit Jodacetaten aber ziemlich schnell reagieren, und ich dann[2]) auch gefunden hatte, dass die Zersetzung der Jodessigsäure in sauren oder neutralen Lösungen durch das Wasser hinreichend langsam verläuft, um nicht störend zu wirken, so habe ich jetzt die unten mitzuteilenden Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Rhodaniden auf Jodessigsäure in neutralen und sauren Lösungen angestellt und sie im grossen und ganzen mit bestem Erfolg unter den oben gemachten Voraussetzungen theoretisch bearbeitet.

Die entsprechende Reaktion zwischen freier Bromessigsäure und Rhodanbaryum, also:

$$2\,HOCOCH_2Br + Ba(SCN)_2 = 2\,HOCOCH_2SCN + BaBr_2$$

haben schon H. Demierre und M. Duboux[3]) in Acetonlösung etwas untersucht, wobei sie ziemlich gute Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhielten, obgleich das Baryumbromid in fester Form herausfiel. Die Konstanten wurden grösser, wenn die Anfangskonzentrationen verkleinert wurden, was ja anzudeuten scheint, dass das Rhodanid hauptsächlich in Form irgend eines Ions reagiert hat.

II. Methodik, Präparate usw.

Da die Reaktion zwischen Rhodaniden und Jodacetaten verhältnismässig langsam verläuft, gestaltete sich die Arbeit sehr einfach,

ich durch die oben zitierte Abhandlung von Wegscheider darauf aufmerksam wurde, dass die Verwendbarkeit der Gleichung (3) oben nur wenig von dem Zahlenwert der Dissoziationskonstante abhängig ist, habe ich auch die Versuche mit Hilfe dieser Gleichung, also $C = C_i[J'] + C_m[MJ]$, und für $k = 0{\cdot}4$ durchgerechnet. Die Methode der kleinsten Quadrate gab dann $C_i = 0{\cdot}429$ und $C_m = 0{\cdot}227$, und die angeführte Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der verschiedenen C-Werte (s. obenstehende Tabelle).

Wie ersichtlich, stimmen auch die neuberechneten C-Werte sehr gut mit den gefundenen überein, aber auch mit $k = 0{\cdot}4$ zeigt sich das Reaktionsvermögen des Jodions grösser als das des undissoziierten Salzes. Dies steht allerdings im Widerspruch mit meiner obigen Annahme, aber es ist einleuchtend, dass der Fehler, den man durch diese Annahme begeht, um so kleiner ist, je verdünnter die Lösungen sind, und jedenfalls dürfte er kleiner sein, als wenn man den undissoziierten Molekeln die Reaktionsgeschwindigkeit Null zuschreibt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1347 (1877).

[2]) Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut **5**, Nr. 11 (1919).

[3]) Journ. de Chim. phys. **5**, 340 (1907).

wenn auch etwas mühsam. Im allgemeinen wurden vorgewärmte Lösungen passender Konzentrationen gemischt, und nach gewünschten Zeiten wurden Proben herausgenommen und in Bromwasser einpipettiert. Nach einigen Minuten auf dem Wasserbad wurde das überschüssige Brom durch Zusatz von etwas Formalin unschädlich gemacht und dann die gebildete, dem unverbrauchten Rhodanid entsprechende Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. — Die Versuche mit Baryumrhodanid wurden gewöhnlich so in Gang gesetzt, dass in Platinschiffchen abgewogene Mengen festes Rhodanid in die vorgewärmten Lösungen des Jodacetates eingeworfen wurden. Da das spez. Gewicht einer 0·1 norm. Rhodanbaryumlösung bei 25° gleich 1·0070 gefunden wurde, wurde dem wasserfrei gedachten Rhodanid in Lösung das spez. Volumen 0·45 zugeschrieben, und bei den Bereitungen der Ausgangslösungen wurde hierauf und auf das Kristallwasser des Rhodanids Rücksicht genommen.

Die Jodessigsäure wurde nach E. Abderhalden und M. Guggenheim[1]) dargestellt und aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert, wonach sie den Schmelzpunkt 82·5°—83° zeigte.

0·4163 g verbrauchten zum Neutralisieren 15·49 ccm 0·1445 norm. Kali. Äquiv.-Gew. berechnet 185·9, gefunden 186·0.

Die Lösungen der jodessigsauren Salze wurden so bereitet, dass eine abgewogene Menge der Säure in einem Messkölbchen mit der berechneten Menge Kali-, Natron- oder Barytlauge oder Ammoniaklösung neutralisiert wurde, wonach die Lösung temperiert und mit Wasser zu der Marke versetzt wurde. In den Versuchen mit extra zugesetzten Neutralsalzen wurden diese Salze zusammen mit der Säure genommen.

Die Rhodanide waren Kahlbaums reinste Präparate. Eine Vorratslösung aus Rhodankalium war gemäss Bromoxydation und gravimetrischer Bestimmung 0·1475 norm. und gemäss Volhard-Titrierung 0·1473 norm. Für eine Rhodannatriumlösung wurden in derselben Weise die Konzentrationen 0·1078 norm. und 0·1078 norm. und für eine Rhodanammoniumlösung 0·1069 norm. und 0·1069 norm. gefunden. — Das Kahlbaumsche Rhodanbaryum wurde aus Wasser umkristallisiert und dann lufttrocken analysiert.

0·2082 g Salz gaben nach Oxydation mit Bromwasser 0·1580 g $BaSO_4$ und das Filtrat nach dem direkt ausgefällten Baryumsulfat gab mit Chlorbaryum noch 0·1583 g $BaSO_4$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2853 (1908).

Für $Ba(SCN)_2$, $3\,H_2O = 307{\cdot}7$:

	berechnet	gefunden
Ba	44·66	44·67 %
S	20·84	20·86 „

Da das Salz beim feuchten Wetter hygroskopisch ist und ausserdem beim Aufbewahren von dem Sauerstoff der Luft oxydiert wird, so musste wiederholt kontrolliert werden, dass ein analysiertes Präparat nicht sein Gewicht änderte und dass es in Wasser klar löslich blieb.

Alle Messungen wurden bei + 25° C. ausgeführt.

Der Kürze wegen wird die Jodessigsäure unten mit *HJs* bezeichnet. a bedeutet die Anfangskonzentration der Jodessigsäure oder des jodessigsauren Salzes und b dieselbe Konzentration des Rhodanids. x ist die Konzentration der nach der Zeit T (in Stunden) gebildeten Rhodanessigsäure, welche aus der direkt ermittelten Menge $(b - x)$ des unverbrauchten Rhodanids berechnet wird. $[K]$, $[ba)$ usw. bedeuten die Totalkonzentrationen der Elektrolyte, welche das betreffende Metall enthalten. Alle Konzentrationen werden in G.-Äquiv./L angegeben.

C ist die direkt aus den Messungen berechnete Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, also

$$C = \frac{x}{Ta\,(a - x)}, \text{ bzw. } C = \frac{1}{0{\cdot}4343\ T\,(a - b)} \log. \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}.$$

III. Messungen.

1. Ordnung der Reaktion.

Bei konstanter totaler Kaliumsalzkonzentration ist die Reaktion zwischen jodessigsaurem Kali und Rhodankalium rein bimolekular, indem gangfreie Geschwindigkeitskonstanten mit von den Anfangs-

Tabelle 1.

$a = b = 0{\cdot}1000$. $[K] = 0{\cdot}2000$. 10 ccm wurden analysiert.

T	$gBaSO_4$	$a - x$	x	C
1·5	0·1812	0·0776	0·0224	1·92
3	0·1475	0·0632	0·0368	1·94
5	0·1183	0·0507	0·0493	1·94
10	0·0786	0·0337	0·0663	1·97
21·5	0·0454	0·0194	0·0806	1·93
24	0·0417	0·0179	0·0821	1·91
			Mittel:	$C = 1{\cdot}94$

Tabelle 2.

$a = 0.1333$. $b = 0.0667$. $[K] = 0.2000$. 20 ccm wurden analysiert.

T	$gBaSO_4$	$a-x$	$b-x$	x	C
1	0.2444	0.1188	0.0522	0.0145	1.94
3	0.1578	0.1004	0.0338	0.0329	1.98
3.5	0.1454	0.0977	0.0311	0.0356	1.93
6	0.0954	0.0870	0.0204	0.0463	1.89
10.5	0.0486	0.0770	0.0104	0.0563	1.87
				Mittel:	$C = 1.92$

Tabelle 3.

$a = 0.0667$. $b = 0.1333$. $[K] = 0.2000$. 10 ccm wurden analysiert.

T	$gBaSO_4$	$a-x$	$b-x$	x	C
1.03	0.2764	0.0518	0.1184	0.0149	1.94
2.03	0.2526	0.0416	0.1082	0.0251	1.94
5	0.2101	0.0234	0.0900	0.0433	1.96
8	0.1886	0.0142	0.0808	0.0525	1.96
10	0.1810	0.0109	0.0775	0.0558	1.90
				Mittel:	$C = 1.94$

Tabelle 4.

$a = b = 0.0500$. $[KCl] = 0.1000$. $[K] = 0.2000$.
20 ccm wurden analysiert.

T	$gBaSO_4$	$a-x$	x	C
2.5	0.1875	0.04015	0.00985	1.96
4	0.1682	0.0360	0.0140	1.94
5	0.1536	0.0335	0.0165	1.97
8	0.1308	0.0280	0.0220	1.96
12	0.1071	0.0229	0.0271	1.97
25	0.0690	0.0148	0.0352	1.95
			Mittel:	$C = 1.95$

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 5.

Nr.	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches			$[K]$	C
	a	b	$[KCl]$		
1	0.1000	0.1000	—	0.2000	1.94
2	0.1333	0.0667	—	0.2000	1.92
3	0.0667	0.1333	—	0.2000	1.94
4	0.0500	0.0500	0.1000	0.2000	1.95

konzentrationen binnen den Versuchsfehlern unabhängiger Grösse erhalten werden. Entweder müssen also Ionen und elektrisch neutrale Moleküle gleich schnell reagieren, oder der Dissoziationsgrad der betreffenden Elektrolyte muss während der Reaktion konstant bleiben. Im ersteren Falle soll der Wert der Geschwindigkeitskonstante auch von der Kaliumkonzentration unabhängig sein, im zweiten Falle ist dies aber nicht notwendig, sondern die Konstante muss mit abnehmender Kaliumkonzentration steigen oder fallen, je nachdem, ob irgend ein Ion oder elektrisch neutrales Molekül am schnellsten reagiert. Wie es hiermit ist, geht aus den folgenden Messungen hervor.

2. Einfluss der Kaliumkonzentration.

Tabelle 6[1]).

$a = b = 0.0500$. $[K] = 0.1000$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.65 \pm 0.012$.

Tabelle 7.

$a = b = 0.0250$. $[K] = 0.0500$. 40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.43 \pm 0.016$.

Tabelle 8.

$a = b = 0.0125$. $[K] = 0.0250$. 100 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.29 \pm 0.021$.

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dass die Geschwindigkeitskonstante mit fallender Kaliumkonzentration auch kleiner wird. Versucht man die Gleichungen (1) und (2) zu verwenden, so geben die zusammengehörenden Werte auf C und $[M]$ der Tabellen 1 und 6—8 vier Gleichungen jeder Art, welche zusammen zwei und zwei genommen sechs untereinander ziemlich verschiedene Werte für C_M und d bzw. für P und Q geben. Die Mittelwerte sind:

$$C_M = 2.60,\ d = 0.197 \text{ und } P = 1.24,\ Q = 4.04,$$

und besonders die mit diesen P- und Q-Werten zurückberechneten C-Werte stimmen wenig gut mit den gefundenen überein, wie Tabelle 9 zeigt:

[1]) Hier und im folgenden bedeutet die bei C angegebene Fehlergrösse den mittleren absoluten Fehler des angeführten Mittelwertes. (Red.)

Tabelle 9.

Nr.	$a = b$	$[K]$	$C_{gef.}$	$C_{ber.} = 2{\cdot}60\,[K]^{0{\cdot}197}$	$C_{ber.} = 1{\cdot}24 + 4{\cdot}04\,[K]$
1	0·1	0·2	1·94	1·89	2·05
6	0·05	0·1	1·65	1·65	1·64
7	0·025	0·05	1·43	1·44	1·44
8	0·0125	0·025	1·29	1·26	1·34

Andererseits bekommt man mit einem gewissen k-Werte auch vier Gleichungen der Form (4) oder (5), welche in derselben Weise für C_i und C_m Werte geben, die für

$k = 2{\cdot}5$ [1]) zwischen 1·32 und 1·14 bzw. zwischen 10·3 und 16·0, im Mittel $C_i = 1{\cdot}20$, $C_m = 13{\cdot}0$;

$k = 0{\cdot}6$ zwischen 1·20 und 1·13 bzw. zwischen 4·75 und 5·30, im Mittel $C_i = 1{\cdot}15$, $C_m = 5{\cdot}04$;

$k = 0{\cdot}4$ zwischen 1·125 und 1·12 bzw. zwischen 4·17 und 4·20, im Mittel $C_i = 1{\cdot}12$, $C_m = 4{\cdot}19$;

$k = 0{\cdot}2$ zwischen 0·97 und 1·09 bzw. zwischen 3·51 und 3·06, im Mittel $C_i = 1{\cdot}06$, $C_m = 3{\cdot}32$

liegen.

Man erhält also mit $k = 0{\cdot}4$ ausserordentlich gut untereinander übereinstimmende Werte auf C_i und C_m, aber die mit $k = 0{\cdot}6$ und $k = 0{\cdot}2$ erhaltenen Werte sind auch ziemlich gut, während $k = 2{\cdot}5$ nicht brauchbar scheint. Eine Zurückberechnung der Geschwindigkeitskonstante aus Gleichung (4) bzw. (5) mit den betreffenden k-Werten

Tabelle 10.

Nr.	$[K]$	$C_{gef.}$	$C_{ber.}$ aus			
			$k = 2{\cdot}5$ $C_i = 1{\cdot}20$ $C_m = 13{\cdot}0$	$k = 0{\cdot}6$ $C_i = 1{\cdot}15$ $C_m = 5{\cdot}04$	$k = 0{\cdot}4$ $C_i = 1{\cdot}12$ $C_m = 4{\cdot}19$	$k = 0{\cdot}2$ $C_i = 1{\cdot}06$ $C_m = 3{\cdot}32$
1	0·2	1·94	2·02	1·96	1·94	1·92
2	0·2	1·92	2·02	1·96	1·94	1·92
3	0·2	1·94	2·02	1·96	1·94	1·92
4	0·2	1·95	2·02	1·96	1·94	1·92
6	0·1	1·65	1·64	1·64	1·65	1·665
7	0·05	1·43	1·43	1·43	1·43	1·45
8	0·025	1·29	1·32	1·30	1·29	1·29

[1]) Dieser Wert wurde wegen der oben erwähnten Razemisierungen mit Jodiden auch hier versucht.

und Mittelwerten von C_i und C_m gibt, wie Tabelle 10 zeigt, völlig genügende Übereinstimmung für die kleineren k-Werte, aber auch für $k = 2.5$ bekommt man bessere Werte, als man bei oberflächlichem Nachdenken erwarten sollte.

3. Einfluss der Natriumkonzentration.

Tabelle 11.

$a = b = 0.0500$. $[NaCl] = 0.1000$. $[Na] = 0.2000$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.89 \pm 0.011$.

Tabelle 12.

$a = b = 0.0500$. $[Na] = 0.1000$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.65 \pm 0.016$.

Tabelle 13.

$a = b = 0.0250$. $[NaCl] = 0.0500$. $[Na] = 0.1000$.
40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.62 \pm 0.012$.

Tabelle 14.

$a = b = 0.0250$. $[Na] = 0.0500$. 40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.48 \pm 0.005$.

Wie aus Tabelle 15 ersichtlich, lässt sich der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Natriumkonzentration sowohl durch die Gleichung (1) mit $C_M = 2.46$ und $d = 0.17$ als durch Gleichung (2) mit $P = 1.35$ und $Q = 2.8$ repräsentieren.

Tabelle 15.

Nr.	$a = b$	$[NaCl]$	$[Na]$	$C_{ber.}$	$C_{ber.} = 2.46\,[Na]^{0.17}$	$C_{ber.} = 1.35 + 2.8\,[Na]$
11	0.05	0.1	0.2	1.89	1.87	1.91
12	0.05	—	0.1	1.65	1.66	1.63
13	0.025	0.05	0.1	1.62	1.66	1.63
14	0.025	—	0.05	1.48	1.48	1.49

Gleichung (4) gibt:

für $k = 0.4$ und $C_i = 1.12$[1]: $C_m = 4.00, 4.26, 4.03, 4.72$,
im Mittel $C_m = 4.25$

[1]) Siehe die Fussnote auf der folgenden Seite.

und

für $k = 0.2$ und $C_i = 1.06$ [1]): $C_m = 3.23, 3.30, 3.15, 3.50$,
im Mittel $C_m = 3.30$

und die mit den zusammengehörenden k-, C_i- und C_m-Werten zurückberechneten C-Werte zeigt Tabelle 16:

Tabelle 16.

Nr.	$[Na]$	$C_{ber.}$	$C_{ber.}$ aus $k = 0.4$, $C_i = 1.12$, $C_m = 4.25$	$C_{ber.}$ aus $k = 0.2$, $C_i = 1.06$, $C_m = 3.30$
11	0.2	1.89	1.96	1.91
12	0.1	1.66	1.66	1.66
13	0.1	1.62	1.66	1.66
14	0.05	1.48	1.43	1.44

Wie ersichtlich, sind die Übereinstimmungen ziemlich gut, wenn auch besonders für $k = 0.4$ die Abweichungen grösser als bei den Kaliumversuchen sind. Zu bemerken ist allerdings, das die Geschwindigkeitskonstante der Tabelle 14 aus irgendeiner Ursache etwas zu gross geworden zu sein scheint. Im allgemeinen darf man sagen, dass die Geschwindigkeit ungefähr gleich gross bei Kalium- und Natriumsalzen ist.

4. Einfluss der Ammoniumkonzentration.

Tabelle 17.

$a = b = 0.0500$. $[H_4NCl] = 0.1000$. $[H_4N] = 0.2000$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 2.03 \pm 0.018$.

Tabelle 18.

$a = b = 0.0500$. $[H_4N] = 0.1000$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.82 \pm 0.014$.

Tabelle 19.

$a = b = 0.0250$. $[H_4N] = 0.0500$. 40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.61 \pm 0.013$.

Wie Tabelle 20 zeigt, kann der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Ammoniumkonzentration ganz genau durch

[1]) Die aus den Kaliumversuchen berechneten Werte!

Gleichung (1) mit $C_M = 2{\cdot}66$ und $d = 0{\cdot}167$ und ziemlich gut durch Gleichung (2) mit $P = 1{\cdot}49$ und $Q = 3{\cdot}0$ wiedergegeben werden:

Tabelle 20.

Nr.	$a = b$	$[H_4NCl]$	$[H_4N]$	$C_{gef.}$	$C_{ber.} = 2{\cdot}66[H_4N]^{0{\cdot}167}$	$C_{ber.} = 1{\cdot}49 + 3{\cdot}0[H_4N]$
17	0·05	0·1	0·2	2·03	2·03	2·09
18	0·05	—	0·1	1·82	1·81	1·79
19	0·025	—	0·05	1·61	1·61	1·64

Gleichung (4) gibt wie bei den Kalium- und Natriumversuchen

für $k = 0{\cdot}4$ und $C_i = 1{\cdot}12$: $C_m = 4{\cdot}52,\ 5{\cdot}19,\ 6{\cdot}00,$
im Mittel $C_m = 5{\cdot}16,$

und

für $k = 0{\cdot}2$ und $C_i = 1{\cdot}06$: $C_m = 3{\cdot}60,\ 3{\cdot}90,\ 4{\cdot}26,$
im Mittel $C_m = 3{\cdot}92,$

und die mit diesen Mittelwerten zurückberechneten C-Werte zeigt Tabelle 21:

Tabelle 21.

Nr.	$[H_4N]$	$C_{gef.}$	$C_{ber.}$ aus	
			$k = 0{\cdot}4$, $C_i = 1{\cdot}12$, $C_m = 5{\cdot}16$	$k = 0{\cdot}2$, $C_i = 1{\cdot}06$, $C_m = 3{\cdot}92$
17	0·2	2·03	2·20	2·15
18	0·1	1·82	1·81	1·82
19	0·05	1·61	1·52	1·55

Wie ersichtlich, bekommt man weder mit $k = 0{\cdot}4$ oder mit $k = 0{\cdot}2$ gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen C-Werten. Hierfür würde man wohl einige Erklärungen finden können, aber da dies der erste untersuchte Fall von „Kationkatalyse" durch das Ammoniumion ist, so begnüge ich mich jetzt mit der Konstatierung, dass bei der Umsetzung zwischen Rhodaniden und Jodacetaten Ammoniumsalze ein wenig schneller als Kalium- und Natriumsalze reagieren.

5. Einfluss der Baryumkonzentration.

Tabelle 22.

$a = b = 0{\cdot}1000$. $[ba] = 0{\cdot}2000$. 10 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 2{\cdot}35 \pm 0{\cdot}016$.

Tabelle 23.

$a = b = 0.0500$. $[ba] = 0.1000$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 2.05 \pm 0.009$.

Tabelle 24.

$a = b = 0.0250$. $[ba] = 0.0500$. 50 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.82 \pm 0.016$.

Tabelle 25.

$a = b = 0.0125$. $[ba] = 0.0250$. 100 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.61 \pm 0.005$.

Aus einer graphischen Darstellung sowohl als aus der rechnerischen Behandlung des Materials geht hervor, dass hier kein linearer Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Baryumkonzentration existiert, aber die Formel (1) ist sehr gut verwendbar, wie die folgende Tabelle 26 zeigt:

Tabelle 26.

Nr.	$a = b$	$[ba]$	$C_{get.}$	$C_{ber.} = 3.12\,[ba]^{0.181}$
22	0.1	0.2	2.35	2.33
23	0.05	0.1	2.05	2.06
24	0.025	0.05	1.82	1.82
25	0.0125	0.025	1.61	1.60

Eine Behandlung der Messungen wie bei den einwertigen Metallen mittels der Gleichung (4) habe ich mit Rücksicht auf die Komplikationen, welche die Zweiwertigkeit des Baryums mit sich führt, nicht vorgenommen.

Ich machte auch eine Serie mit gemischten Kalium- und Baryumsalzen, welche in Tabelle 27 wiedergegeben wird:

Tabelle 27.

$a = b = 0.0500$. $[K] = [ba] = 0.0500$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 1.88 \pm 0.016$.

Für $a = b = [K] = [ba] = 0.05$ ist also $C = 1.88$ oder fast genau gleich dem Mittelwerte der bei denselben Initialkonzentrationen und für $[K] = 0.1$ (Tabelle 6) und für $[ba] = 0.1$ (Tabelle 23) gefundenen Geschwindigkeitskonstanten, welcher $\frac{1.65 + 2.05}{2} = 1.85$ beträgt.

6. Einfluss der Säurekonzentration.

A. Versuche mit stark sauren Lösungen.

In den folgenden Versuchen wurden Jodessigsäure und Rhodankalium und ausserdem Chlorwasserstoffsäure und in einigen Fällen auch Chlorkalium zusammengebracht.

Tabelle 28.

$a = b = 0.1000$. $[HCl] = 0.1000$. $[K] = 0.1000$.
10 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.71 \pm 0.013$.

Tabelle 29.

$a = b = 0.0500$. $[HCl] = 0.1000$. $[K] = 0.0500$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.69 \pm 0.019$.

Tabelle 30.

$a = b = 0.0250$. $[HCl] = 0.1000$. $[K] = 0.0250$.
40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.75 \pm 0.042$.

Tabelle 31.

$a = b = 0.0500$. $[HCl] = 0.0500$. $[K] = 0.0500$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.67 \pm 0.029$.

Tabelle 32.

$a = b = 0.0250$. $[HCl] = 0.0250$. $[K] = 0.0250$.
40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.76 \pm 0.050$.

Tabelle 33.

$a = b = 0.0500$. $[HCl] = 0.1000$. $[KCl] = 0.1500$. $[K] = 0.2000$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.71 \pm 0.043$.

Tabelle 34.

$a = b = 0.0500$. $[HCl] = 0.0500$. $[KCl] = 0.1500$. $[K] = 0.2000$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.75 \pm 0.032$.

Wie ersichtlich, hat man überall gangfreie Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Eine Zusammenstellung der Anfangskonzentrationen und der entsprechenden Konstanten zeigt die folgende Tabelle 35:

Tabelle 35.

Nr.	$a = b$	$[HCl]$	$[KCl]$	$[K]$	C
28	0·1	0·1	—	0·1	5·71
29	0·05	0·1	—	0·05	5·69
30	0·025	0·1	—	0·025	5·75
31	0·05	0·05	—	0·05	5·67
32	0·025	0·025	—	0·025	5·76
33	0·05	0·1	0·15	0·2	5·71
34	0·05	0·05	0·15	0·2	5·75
				Mittel:	$\bar{C} = 5·72$

Da überall wenigstens gleich viel Chlorwasserstoffsäure wie Jodessigsäure anwesend war, und da diese Säure ziemlich schwach ist (Affinitätskonstante $k = 0·00072$[1]), so darf man sie in allen Versuchen als praktisch undissoziiert ansehen. Die eine reagierende Komponente ist also $HOCOCH_2J$ gewesen, aber da der Rhodanwasserstoff eine starke Säure ist[2]), so müssen die Lösungen sowohl Rhodanidion als Rhodanwasserstoff- und Rhodankaliummolekeln in wechselnden Mengen enthalten haben. Wenn jedoch in allen Versuchen praktisch gleich grosse Geschwindigkeitskonstanten erhalten worden sind, so muss dies bedeuten, dass die undissoziierte Jodessigsäure praktisch gleich schnell mit den Molekülgattungen $\bar{S}CN$, $HSCN$ und $KSCN$ reagiert, und zwar bekommt man als Mittel von den sieben gefundenen Werten für die Reaktion

$$HOCOCH_2J + \bar{S}CN \text{ (bzw. } HSCN \text{ und } KSCN) = HOCOCH_2SCN + \bar{J}$$
$$C = 5·72.$$

B. Versuche mit freier Jodessigsäure und Kalium- oder Baryumrhodanid.

Tabelle 36.

$a = b = 0·1000$. $[K] = 0·1000$. 10 ccm wurden analysiert.

Mittel: $C = 5·47 \pm 0·037$.

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 647 (1892).

[2]) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 305 (1885).

Tabelle 37.

$a = b = 0.0500$. $[K] = 0.0500$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.30 \pm 0.023$.

Tabelle 38.

$a = b = 0.0250$. $[K] = 0.0250$. 40 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.11 \pm 0.022$.

Tabelle 39.

$a = b = 0.0125$. $[K] = 0.0125$. 100 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 4.88 \pm 0.034$.

Tabelle 40.

$a = b = 0.0500$. $[KCl] = 0.1500$. $[K] = 0.2000$.
20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.33 \pm 0.042$.

Tabelle 41.

$a = b = 0.0500$. $[ba] = 0.0500$. 20 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.37 \pm 0.054$.

Tabelle 42.

$a = b = 0.0250$. $[ba] = 0.0250$. 50 ccm wurden analysiert.
Mittel: $C = 5.15 \pm 0.050$.

In Tabelle 43 habe ich die Konstanten einiger dieser Serien zusammengestellt, welche ähnlich wie die in Tabelle 35 angeführten zeigen, dass es für die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch bedeutungslos ist, ob der Rhodanrest als Anion oder in Verbindung mit einem anderen, positiv ionisierbaren, oder wie in $\overset{+}{Ba}SCN$ sogar positiv geladenen Radikal vorliegt.

Tabelle 43.

Nr.	$a = b$	$[KCl]$		C
37	0.05	—	$[K] = 0.05$	5.30
40	0.05	0.15	$[K] = 0.2$	5.33
41	0.05	—	$[ba] = 0.05$	5.37
38	0.025	—	$[K] = 0.025$	5.11
42	0.025	—	$[ba] = 0.025$	5.15

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante muss also mit den Variationen in der Konzentration der Jodessigsäure zusammenhängen, und zwar aus dem Grunde, dass die undissoziierte Säure schneller als ihr Anion reagiert. Da für das Anion gemäss Tabelle 10 der Wert $C_i = 1{\cdot}12$ der richtigste sein dürfte und für die undissoziierte Säure $C_{m\,(\text{Säure})} = 5{\cdot}72$ gemäss Tabelle 35 zu setzen ist, so hat man zu erwarten (wenn man die Teilung der Base zwischen Jodessigsäure und Rhodanwasserstoff vernachlässigt), dass die Gleichung (4) mit

$$C_i = 1{\cdot}12, \quad C_m = 5{\cdot}72, \quad k = 0{\cdot}00072$$

(Affinitätskonstante der Jodessigsäure) und $[M] = a$ (Konzentration der Jodessigsäure) den Versuchen entsprechen wird. Inwieweit dies der Fall ist, zeigt Tabelle 44:

Tabelle 44.

Nr.	a	$C_{\text{ger.}}$	$C_{\text{ber.}}$
36	0·1	5·47	5·35
37	0·05	5·30	5·21
38	0·025	5·11	5·02
39	0·0125	4·88	4·75

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen C-Werten gut, indem die Differenzen nur etwa 2% betragen. Es ist doch bemerkenswert, dass die Fehler überall in derselben Richtung gehen, aber dies ist durchaus begreiflich, denn die Rechnungen gelten nur für die Initialkonzentrationen der Jodessigsäure. Bei der Reaktion entsteht aber Rhodanessigsäure, welche mit der Affinitätskonstante $k = 0{\cdot}00265$[1]) etwas stärker als die Jodessigsäure ist, und daher wird allmählich das Verhältnis

$$[\bar{O}COCH_2J] : [HOCOCH_2J]$$

etwas kleiner und damit die Reaktionsgeschwindigkeit etwas grösser als am Anfang. Die Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten werden also etwas grösser, als man aus den Anfangskonzentrationen der Jodessigsäure erwarten sollte. — Eigentlich würde dies auch einen steigenden Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten verursachen, aber ein solcher Gang hat sich hier (vergleiche die folgenden Serien) nicht neben den Versuchsfehlern bemerkbar machen können.

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 179 (1889).

C. Versuche mit zur Hälfte neutralisierter Jodessigsäure.

In den folgenden Versuchen ist

$$\frac{a}{2} = [HJs] = [KJs] \quad \text{und} \quad b = [KSCN].$$

Tabelle 45.

$a = b = 0.0500$. $[K] = 0.0750$. 20 ccm wurden analysiert.

T	$gBaSO_4$	$a-x$	x	C
1	0.2001	0.04285	0.00715	3.34
2	0.1708	0.0366	0.0134	3.66
3	0.1475	0.0316	0.0184	3.88
5	0.1191	0.0255	0.0245	3.84
10	0.0790	0.0169	0.0331	3.92
24	0.0435	0.00933	0.0407	3.64
24	0.0424	0.00908	0.0409	3.75

Tabelle 46.

$a = b = 0.0250$. $[K] = 0.0375$. 40 ccm wurden analysiert.

T	$gBaSO_4$	$a-x$	x	C
3	0.1837	0.0197	0.00533	3.61
6	0.1529	0.0164	0.00863	3.51
6	0.1511	0.0162	0.00882	3.63
12	0.1086	0.0116	0.0134	3.85
18.2	0.0840	0.00899	0.0160	3.91
27	0.0664	0.00711	0.0179	3.73
48	0.0439	0.00470	0.0203	3.60
50	0.0425	0.00455	0.0204	3.59

Betrachten wir hier wegen der Gegenwart ihres Salzes die Jodessigsäure als undissoziiert und schreiben wir den Salzen die Dissoziationskonstante $k = 0.4$ zu, so erhalten wir mit

$$C_i = 1.12, \quad C_{m(K\text{-Salz})} = 4.19 \text{ (Tabelle 10)}$$
$$\text{und} \quad C_{m(\text{Säure})} = 5.72 \text{ (Tabelle 35)}:$$

Für

$[HJs] = [KJs] = {}^1/_2[KSCN] = 0.025$ $(a = b = 0.05)$ $C_{\text{ber.}} = 3.64$

und

$[HJs] = [KJs] = {}^1/_2[KSCN] = 0.0125$ $(a = b = 0.025)$ $C_{\text{ber.}} = 3.54$,

welche Werte ja gut mit den Anfangswerten der Tabellen 45 und 46 übereinstimmen. — Hier, wo die entstehende Rhodanessigsäure ihre Stärke durch teilweises Freimachen der Jodessigsäure aus ihrem Salz manifestieren kann, zeigt der Geschwindigkeitskoeffizient ein deutliches

Anwachsen, welches jedoch gegen Ende der Serien in eine bestimmte Tendenz zum Abfallen übergeht. Dies dürfte auch nicht zufällig sein, denn da die Versuche verhältnismässig lange gedauert haben, so hat die Rhodanessigsäure Gelegenheit gehabt[1], sich in gewissem Grad zu der schwächeren Carbaminthioglykolsäure [$k = 0{\cdot}000246$[2]] zu hydratisieren, und vielleicht hat dann diese Säure auch Zeit gehabt teilweise in die noch viel schwächere Senfölessigsäure [$k = 0{\cdot}00000024$[3]] überzugehen.

IV. Zusammenfassung.

In der Einleitung wird die Annahme motiviert, dass die Kationkatalyse bei der Reaktion zwischen zwei starken Elektrolyten MAR und MB darauf beruht, dass der Stoff (MAR), in welchem das reagierende Radikal nur einen Teil des entsprechenden Anions ausmacht, schneller undissoziiert als in Form seines Anions reagiert, während der Elektrolyt (MB), bei dem das Anion identisch mit dem negativ geladenen reagierenden Radikal ist, praktisch gleich schnell als Molekül und als Anion reagiert. Wenn α den Dissoziationsgrad des ersten Elektrolyten bedeutet, bekommt man dann

$$C = C_i\alpha + C_m(1 - \alpha),$$

wo α aus der Zusammensetzung der Lösung berechnet wird, indem das Massenwirkungsgesetz auch für starke Elektrolyte als gültig und die Dissoziationskonstante (k) dieser Elektrolyte als gleich gross angenommen werden (hierdurch muss natürlich α auch den Dissoziationsgrad der anderen anwesenden Salze bedeuten).

Um diese Voraussetzungen besser als an dem bisher zusammengebrachten Material prüfen zu können wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von verschiedenen Rhodaniden auf Jodessigsäure in neutralen und sauren Lösungen bei $+25°$ C. bestimmt.

Bei konstant gehaltener Kaliumkonzentration wurden von den Anfangskonzentrationen des Kaliumjodacetates und des Kaliumrhodanids unabhängige, gangfreie Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhalten, gemäss der Bruttogleichung

$$KOCOCH_2J + KSCN = KOCOCH_2SCN + KJ.$$

Bei steigender Kaliumkonzentration wurde die Geschwindigkeits-

---

[1] Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 180 (1889).

[2] W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 180 (1889). — B. Holmberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 256 (1909) fand $k = 0{\cdot}000266$.

[3] W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 181 (1889).

konstante grösser. Der Zusammenhang liess sich ziemlich gut durch die Formel

$$C = 2{\cdot}60\,[K]^{0{\cdot}197}$$

schlechter durch

$$C = 1{\cdot}24 + 4{\cdot}04\,[K]$$

repräsentieren. Völlige Übereinstimmung gab die Gleichung

$$C = C_i\,\alpha + C_m(1-\alpha)$$

mit den Werten

$$C_i = 1{\cdot}12 \quad \text{und} \quad C_m = 4{\cdot}19,$$

welche $k = 0{\cdot}4$ entsprechen, aber auch die Werte

$$k = 0{\cdot}6, \quad C_i = 1{\cdot}15, \quad C_m = 5{\cdot}04$$

und

$$k = 0{\cdot}2, \quad C_i = 1{\cdot}06, \quad C_m = 3{\cdot}32$$

sind gut brauchbar.

Für Natriumsalze wurde gefunden:

$$C = 2{\cdot}46\,[Na]^{0{\cdot}17} = 1{\cdot}35 + 2{\cdot}8\,[Na] = 1{\cdot}12\,\alpha + 4{\cdot}25\,(1-\alpha)$$

bei $k = 0{\cdot}4$ und

$$= 1{\cdot}06\,\alpha + 3{\cdot}30\,(1-\alpha)$$

bei $k = 0{\cdot}2$.

Ammoniumsalze ergaben:

$$C = 2{\cdot}66\,[H_4N]^{0{\cdot}167} = 1{\cdot}49 + 3{\cdot}0\,[H_4N] = 1{\cdot}12\,\alpha + 5{\cdot}16\,(1-\alpha)$$

mit $k = 0{\cdot}4$ und

$$= 1{\cdot}06\,\alpha + 3{\cdot}92\,(1-\alpha)$$

mit $k = 0{\cdot}2$. Die beiden letzten Gleichungen passten jedoch nicht ganz gut.

Für Baryumsalze wurde $C = 3{\cdot}12\,[ba]^{0{\cdot}181}$ gefunden.

In durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure extra sauer gemachten Lösungen war die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von den Anfangskonzentrationen und auch von der Konzentration und Art des anwesenden Metalls. Die dabei für die Reaktion zwischen undissoziierter Jodessigsäure und dem Rhodanid in irgendeiner Form gefundene Konstante war $C_{m\,(\text{Säure})} = 5{\cdot}72$.

Auch bei der Verwendung freier Jodessigsäure ohne Salzsäure war die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Konzentration und Art des anwesenden Metalls, aber sie stieg mit steigender Anfangskonzentration der Jodessigsäure und konnte mit den Werten

$$C_i = 1{\cdot}12 \quad \text{und} \quad C_{m\,(\text{Säure})} = 5{\cdot}72$$

aus der Dissoziation der Säure berechnet werden. Dabei wurden allerdings die berechneten C-Werte etwa 2% kleiner als die gefundenen, aber dies wurde qualitativ dadurch erklärt, dass die entstehende Rhodanessigsäure stärker als die Jodessigsäure ist, wodurch der Dissoziationsgrad dieser Säure zurückgetrieben und also die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert wird. Ein bestimmter Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten war doch nicht bemerkbar, aber dies war der Fall, wenn die Jodessigsäure zur Hälfte mit Kali neutralisiert war. Die dann bei zwei verschiedenen Initialkonzentrationen erhaltenen Anfangswerte des Geschwindigkeitskoeffizienten entsprachen auch den aus den Kaliumsalz- und Chlorwasserstoffversuchen gefundenen

$$C_i\text{-},\quad C_{m\,(K\text{-Salz})}\text{-}\quad\text{und}\quad C_{m\,(\text{Säure})}\text{-Werten.}$$

Im grossen und ganzen haben also die Versuche aufs beste die gemachten Voraussetzungen bestätigt.

Stockholm, Technische Hochschule, Oktober 1920.

Experimentelle Untersuchung des Entflammungspunktes und der Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches.

Von

Hermann Fiesel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 20.)

1. Einleitung.

Zwei Gase, die chemisch miteinander reagieren und zwar so, dass ihre Reaktion stürmisch, meistens unter Flammenerscheinung erfolgen kann, nennt man explosiv. Es ist wohl als sicher anzunehmen, dass solche Gase sich schon bei jeder Temperatur und auch wohl bei jedem Drucke verbinden, doch geht die Reaktion im allgemeinen so langsam vor sich, dass sie quantitativ durch Messung kaum festgestellt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in solchen Fällen äusserst klein, erst oberhalb einer bestimmten Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit messbar, dann aber beginnt die Reaktion, sofern sie exoterm ist, sich selbst zu beschleunigen. Sie verläuft sehr bald stürmisch, wir sprechen dann von einer Entflammung oder Entzündung, weil wohl fast immer infolge der Temperatursteigerung eine Flammenerscheinung während der Reaktion auftritt.

Eine grosse Anzahl Forscher schliessen sich folgender von W. Nernst[1]) gegebener Definition des Entflammungspunktes an: der Entflammungspunkt ist dann erreicht, wenn die durch die Reaktion gebildete Wärmemenge die Wärmeverluste an die Aussenwelt ausgleicht. W. Nernst sagt selbst über diesen Punkt, dass er wohl für

[1]) Theoretische Chemie S. 706.

jedes Gas eine charakteristische und vielleicht auch genau definierbare Grösse sei.

Nimmt man an, dass der Wärmeverlust an die das Gas umschliessenden Wände bei grossen Gasvolumina für die im Innern befindlichen Gasmengen praktisch unendlich klein wird, so kann die durch eine Reaktion gebildete Wärmemenge lediglich durch Wärmeverluste an „indifferente" Gasteilchen kompensiert werden (als „indifferent" sollen im Einklang mit den Versuchen von G. Falk[1]) alle Gasteilchen gelten, die nicht an der Reaktion beteiligt sind, also solche Gasteilchen der Reaktionskomponenten, die den Überschuss der zur Reaktion benötigten Gasteilchen ausmachen, und ferner nicht reaktionsfähige Gasteile fremder Gase). Dann ist für ein konstantes Mischungsverhältnis der Entflammungspunkt noch enger zu definieren, nämlich: der Entflammungspunkt ist dann erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit einen messbaren Schwellenwert übersteigt. Den Schwellenwert kann man beliebig klein wählen, wenn er nur messbar bleibt, denn es soll in vorliegender Arbeit bewiesen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Entflammungspunktes sehr bedeutend wächst, sodass eine geringe Änderung in der Grösse des messbaren Schwellenwertes einem Temperaturbereich entspricht, dessen Grösse für explosible Gasgemische nicht messbar ist.

Bisher wurden verschiedene Methoden zur experimentellen Untersuchung des Entflammungspunktes angewendet, die sich generell in zwei Arten zerlegen lassen. Die Versuche beziehen sich fast ausschliesslich auf $H_2 + O_2$ und $CO + O_2$ in verschiedenen Mischungsverhältnissen, nur F. Freyer und V. Meyer[2]) haben ausserdem noch einige Versuche über Kohlenwasserstoffe und ferner über Schwefelwasserstoff angestellt. Ferner berichtet Falk[3]) von Versuchen mit Perducergas

$$(H_2 + CO + O_2 + N + CO_2).$$

Methode I[3])[4]): Sie beruht darauf, das homogene Gasgemisch zu erwärmen (durch Bäder oder elektrische Heizung) und die Entflammungstemperatur durch den Punkt festzulegen, bei dem die Temperatur des Gasgemisches von sich aus plötzlich sehr stark ansteigt, oder bei dem eine Explosion augenscheinlich auftritt. Diese Versuche wurden teils in geschlossenen Gefässen, teils in Röhren bei gleichmässig durch-

[1]) H. Mache, Physik der Verbrennungserscheinungen S. 12.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 28 (1893).
[3]) Ann. d. Physik **24**, 450 (1907).
[4]) Ann. d. Physik **51**, 685 (1916).

strömenden Gasen gemacht. Alle diese Versuche können aber keine genauen Werte des Entflammungspunktes liefern, da die Entflammung in allen Fällen katalytisch eingeleitet oder doch beeinflusst wurde. A. W. Rowe[1]) hat sich dann näher mit der Wirkung der Katalysatoren befasst und findet, dass die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei diesen Methoden in vollständiger Regellosigkeit zu erfolgen scheint; Bodenstein[2]) weist obendrein nach, dass bei derartigen Versuchsanordnungen die Reaktion ausschliesslich an den Gefässwänden zuerst eintritt. Hieraus ergibt sich, dass die erwähnte Methode I, mag sie auch in allen Modifikationen angewendet werden, niemals exakte Werte für den Entflammungspunkt liefern kann.

Methode II: Sie wurde von W. Nernst vorgeschlagen und durch Falk[2]) und Cassel[3]) ausgeführt. Das Verfahren beruht auf der adiabatischen Kompression der Gase (mit Hilfe fallender Gewichte in einem pumpenähnlichem Stahlzylinder) und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung. Falks Versuche lieferten infolge einer falschen Versuchsanordnung zu hohe Werte, was durch Cassel nachgewiesen wurde. Cassel dagegen erreicht genaue Angaben des Entflammungspunktes von Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Mischungen, wobei die katalytische Wirkung der Gefässwände ausgeschaltet ist, da diese bei dem kurzen Verlauf des Versuches nicht mit erwärmt wurden.

Die Versuche von Cassel erstrecken sich aber nur über einen kleinen Bereich der Versuchsmöglichkeiten, da er nur mit Enddrucken von 20—80 Atm. arbeitet. Darüber hinaus (nach beiden Seiten) fehlen jegliche Versuchsdaten.

II. Problemstellung.

Sieht man von den Arbeiten nach der Methode I ab, die ja keine exakten Werte liefern kann, so liegen bisher nur genaue Versuchsdaten über den Entflammungspunkt von Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Mischungen in dem Bereich von 20—0 Atm. Druck vor. Da der bei Cassel durch die adiabatische Kompression hervorgerufene Druck aus praktischen Gründen immer schon mehrere Atmospähren betragen muss, so versagt seine Methode II für Versuche bei normalem Druck (1—2 Atm.). Den Entflammungspunkt gerade in diesem Druckbereich zu untersuchen, ist schon das Gegebene und für die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 41 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 665 (1899).
[3]) Ann. d. Physik **24**, 450 (1907).
[4]) Ann. d. Physik **51**, 685 (1916).

Praxis Wertvollere. Es wurde deshalb eine neue Versuchsanordnung erdacht, deren Grundgedanke folgender ist:

Um einerseits eine katalytische Wirkung der Wände und andererseits eine vorzeitige, sogenannte stille Vereinigung der Gase während der Versuchsdauer zu verhindern, müssen die beiden betreffenden Gase in getrennten Räumen erwärmt werden, um dann plötzlich möglichst rasch und gut gemischt zu werden, man ist dann befreit von dem obenerwähnten Druck (von mehreren Atmospähren), der aus der adiabatischen Kompression resultiert. Tritt bei der Mischung der Gase eine plötzliche Reaktion ein, so liegt die Temperatur, bei der man die Gase gemischt hat, oberhalb der betreffenden Entflammungstemperatur; tritt keine messbare Reaktion ein, so war die Temperatur unterhalb der zu dem jeweils herrschenden Drucke gehörenden Entflammungstemperatur.

III. Versuchsanordnung. (Fig. 1.)

Die Vorversuche erstreckten sich zunächst auf Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der benötigten Materialien, vor allem Glas. Hierbei hatte sich gezeigt, dass Thüringer Glas noch bei Temperaturen bis zu 600° C. genügend widerstandsfähig war und dass

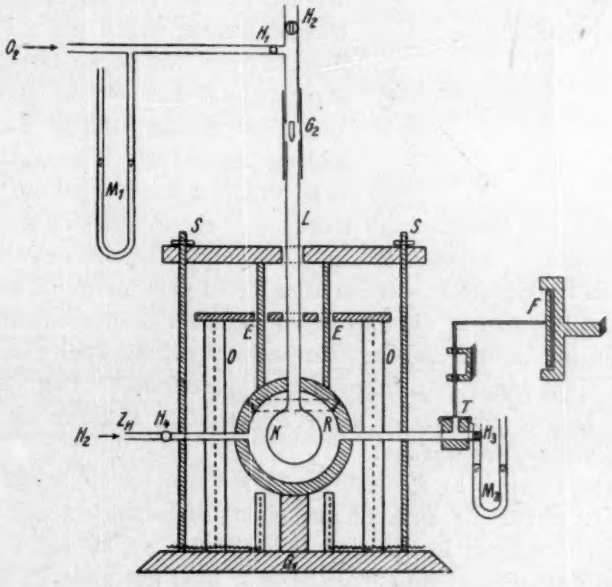


Fig. 1.

dünne Glaskugeln mit einer Wandstärke von 0·03—0·05 mm bei Temperaturen bis 600° C. durch einen Überdruck bis 1 Atm. in kleine Splitter zerplatzten, ohne sich vorher merklich aufzublähen. Dieses Zerplatzen war ein weit vollkommeneres, wenn es durch Hineinfallenlassen eines kleinen Metallstückchens in die Glaskugel, die unter einem Überdruck von 0·3—0·5 Atm. stand, erfolgte. Eine katalytische Wirkung dieses hineinfallenden Eisenstückchens war nicht zu befürchten, da das Stück nicht die Temperatur der Gase im Augenblick des Hineinfallens hatte.

Während bei den Vorversuchen der ganze Explosionsraum aus Glas bestand, wurde für die endgültige Versuchsanordnung ein Explosionsraum aus Eisen gewählt.

a) Der Explosionsraum R war eine Hohlkugel aus Eisen und bestand aus zwei Teilen, die konisch ineinanderpassten. Der untere Teil der Kugel war vermittels einer Eisensäule auf der Grundplatte G_1 befestigt, während der obere Teil vermittels eines darauf gesetzten Eisenrohres E, über das eine U-Schiene mit Spannschrauben S lief, fest auf den unteren Teil gedrückt werden konnte. Der obere Teil hatte eine Durchbohrung, durch die ein Glasrohr L (Lumen 6 mm) mit angeblasener dünnwandiger Kugel K (Wandstärke 0·03—0·05 mm) eingeführt werden und in die mit einem Kitt aus Asbest und Wasserglas das Glasrohr befestigt werden konnte. Das T-förmige Stück der Druckleitung wurde mit einem starkwandigen Gummischlauchstück G_2 angeschlossen, in dem auch das obenerwähnte Metallstückchen festgeklemmt werden konnte. In dem unteren Teil des Eisenkörpers waren (Fig. 2) die Fassungen für die Thermoelemente T_1T_2, das Rohr zum Indikator I und das Zuleitungsrohr Z mit konischem Anschlag, der mit Kupferfolie gedichtet war, eingeschraubt. Der ganze Eisenapparat konnte auf Grund einer angestellten Prüfung als annähernd gasdicht angesehen werden.

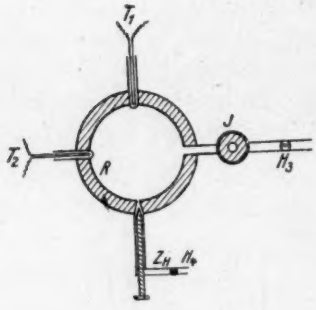


Fig. 2.

b) Der Indikator I diente zur Festellung, ob Reaktion vorgelegen hatte oder nicht. Er bestand aus einem Messingklotz mit rechtwinkliger Durchbohrung; in die eine Bohröffnung wurde das Verbindungsrohr zum Explosionsraum eingeschraubt, über der anderen Bohröffnung war eine Gummimembran gespannt, auf der eine rechtwinklig gebogene

Stahlnadel in Führungen stand, deren Spitze auf einer rasch rotierenden, berussten Glascheibe F schrieb (Tourenzahl der Glasscheibe 2400 Umdrehungen in der Minute). An den Indikator war ein Quecksilbermanometer M_2 angeschlossen, um einerseits den Druck im Explosionsraum vor der Reaktion der Gase und andererseits den nach der Reaktion und nach Temperaturausgleich eintretenden Unterdruck feststellen zu können. Dies hatte sich als nötig erwiesen, da die Ausschläge der Indikatornadel bei gewissen Versuchen so gering waren, dass nicht einwandfrei auf stattgehabte Reaktionen geschlossen werden konnte.

c) Die Heizung. Der ganze Explosionskörper stand in einem elektrischen Ofen, der aus einem starken Kupferrohr mit durch Asbestpappe isolierter Nickeldratwickelung bestand. Innerhalb dieses Ofens stand unten noch ein kleiner, ebenfalls röhrenförmiger Ofen, der die Eisensäule erwärmte, damit diese nicht von der Eisenkugel Wärme zur Grundplatte ableiten könnte. Nach oben war der Ofen durch einen Asbestpappendeckel verschlossen.

d) Die Temperaturmessung erfolgte durch zwei *Pt-PtRh*-Thermoelemente. Die Drähte lagen durch Glaskapillare getrennt in einem kleinen Glasrohr, das bis in das Innere der Eisenkugel hineinragte und nach dem Explosionsraum hin zu einer kleinen, dünnwandigen Glaskugel aufgeblasen war. Abgelesen wurde die EMK. bzw. die Temperatur an 2 Galvanometern. Die Temperaturablesungen der beiden Galvanometer differierten bei allen Versuchen um nicht mehr als 2°, sodass die Temperaturmessung als auf 1° genau angesehen werden konnte.

e) Die Füllung mit Gasen. In der Hauptsache wurde mit Wasserstoff und Sauerstoff gearbeitet, die den handelsüblichen Bomben entnommen wurden und durch Trockenmittel oder Waschflaschen mit Wasser geleitet werden konnten, um sie trocken oder mit Wasserdampf vermengt zu erhalten. Die Verunreinigungen durch fremde Gase betrugen nicht mehr als 5%. Der Wasserstoff wurde unmittelbar vor Zerplatzenlassen der kleineren inneren Kugel durch das Zuleitungsrohr Z einströmen und durch den Hahn H_3 am Indikator ausströmen gelassen, bis der Explosionsraum mit Wasserstoff gefüllt war. Der Sauerstoff wurde vermittels einer Kapillare, die bis auf den Boden der kleinen Kugel reichte, eingeführt, diesem Zweck diente der Hahn H_2 mit weiter Durchbohrung. Der Druck, unter dem der Sauerstoff vor dem Zerplatzen der kleinen Kugel stand, wurde an dem seitlich angeschlossenen Quecksilbermanometer abgelesen.

f) Verlauf des Versuches: Nach Einfüllen des Sauerstoffes wurde der Heizstrom geschlossen und kurz vor beendeter Heizung der Wasserstoff in der beschriebenen Weise eingefüllt. Dann wurde mit Hilfe des Druckventils an der Sauerstoffbombe der Druck in der inneren, kleinen Kugel erhöht und der Hahn H_1 am T-Stück geschlossen. War die gewünschte Temperatur erreicht und wurde nach Unterbrechung des Heizstromes gleichmässig verteilte Temperatur an den Galvanometern abgelesen, so wurde das Metallstück aus der Gummischlauchverbindung gelöst. Es fiel in die dünne Glaskugel, die momentan zerplatzte. Infolge des nun auch im unteren Teile des Explosionsraumes entstehenden Überdruckes stieg die Indikatornadel; lag obendrein Reaktion vor, so stieg die Indikatornadel bedeutender. (Näheres s. unter Kapitel Indikatorbilder).

IV. Berechnung des Mischungsverhältnisses.

Mit Mischungsverhältnis sei das Mengenverhältnis der im Explosionsraum nach Zerplatzen der dünnen Glaskugel vorhandenen Gase bezeichnet und zwar sei das Mischungsverhältnis Q das Verhältnis der Wasserstoff- zur Sauerstoffmenge. Ist v_1 der von dem Wasserstoff ausgefüllte Raum, v_2 das Volumen der kleinen Glaskugel, v_3 das Volumen des Zuleitungsrohres bis zu den Hähnen H_1 und H_2, p_1 der Druck unter dem der Wasserstoff steht (abgelesen am Manometer M_1), p_2 der Druck unter dem der Sauerstoff steht (abgelesen am Manometer M_2), dann ist:

$$Q = \frac{v_1 p_1}{(v_2 + v_3) p_2 - v_3 p_r}$$

hierin ist:

$$p_r = \frac{v_1 p_1 + (v_2 + v_3) p_2}{(v_1 + v_2 + v_3)}$$

der nach Zerplatzen der kleinen Kugel im ganzen Raum $(v_1 + v_2 + v_3)$ herrschende Druck.

V. Die Indikatorbilder.

Der Indikator zeichnete auf der berussten Glasscheibe den zeitlichen Verlauf der Drucksteigerung im Innern des Explosionsraumes auf. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass der Indikator tatsächlich Drucksteigerungen von der Grösse und der zeitlichen Dauer der Explosionsdrucke zeitlich hinreichend genau auf-

zeichnete. Die Grösse des Ausschlags war proportional der Drucksteigerung, der betreffende Proportionalitätsfaktor ϱ wurde ebenfalls experimentell bestimmt.

Die Druckbilder zeigten drei verschiedene typische Formen, die in Fig. 3 veranschaulicht sind. Der Massstab für die Abszisse, die in Umdrehungen geteilt ist, ist beliebig, die Ordinate zeigt die zweifache Steighöhe der Indikatornadel. Kurve *A* ist das typische Bild einer Drucksteigerung infolge Zerplatzens der kleinen Kugel unter Überdruck von 0·3—1·0 Atm.; waren bei diesem Zerplatzen die Räume mit Gas gefüllt und hatten sie eine bestimmte Temperatur, so war keine Reaktion eingetreten, die ja eine erhöhte Drucksteigerung gezeitigt hätte, der Entflammungspunkt lag also oberhalb dieser Temperatur.

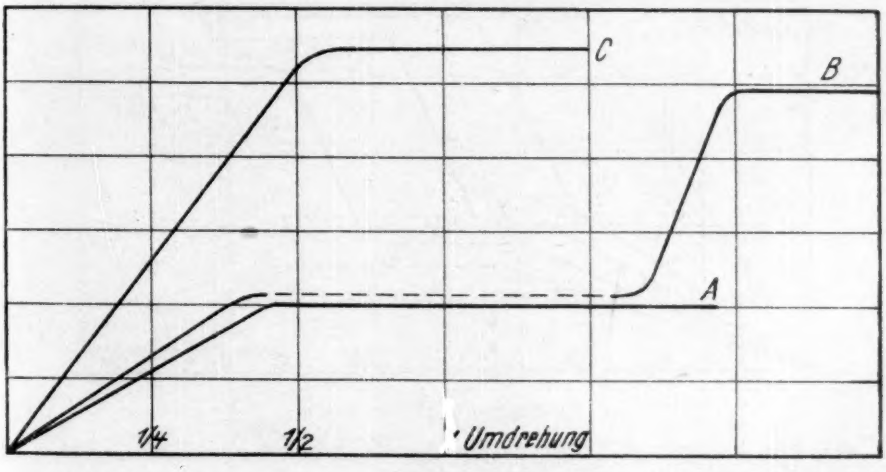


Fig. 3.

Kurve *C* zeigt das typische Bild einer Explosion. Aus dem glatten Verlauf der Kurve kann man schliessen, dass sich die Mischung in so kurzer Zeit vollzieht, dass der Reaktionsverlauf während dieser Zeit quantitativ so gering ist, dass er für den weiteren Verlauf des Prozesses nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist. Man könnte zwar annehmen, dass der Mischungsprozess langsam erfolgte, und dass der Verlauf der Kurve deshalb nur so glatt wäre, weil die Reaktion unmittelbar nach der ersten gegenseitigen Berührung der beiden Gase voll einträte. Wenn dies der Fall wäre, so müsste für jedes Mischungsverhältnis die Temperatur, bei der eine messbare Drucksteigerung

zuerst eintritt (d. h. der Entflammungstemperatur) immer die gleiche sein. Dies ist aber nicht der Fall, denn für jedes Mischungsverhältnis wurde eine andere Temperatur gefunden.

Kurve *B* ist das typische Bild einer Explosion mit „Wartezeit". Aus der Form der Kurve *B*, deren erster Teil offensichtlich der Kurve *A* gleicht (sie wurde nur etwas steiler gezeichnet, was einem etwas grösseren Überdruck in der kleinen Glaskugel entspricht), kann man für den Verlauf des Prozesses bei derartigen Kurven sagen, dass erst nach vollendeter Mischung und nach Verlauf von einer Zeit von *n* Umdrehungen ($^1/_{80}$ bis etwa 2 Sekunden) die Reaktion eintritt. Die Vermutung liegt also sehr nahe, dass die Reaktion durch Katalyse der Wände eingeleitet wird. Diese Vermutung wird durch die Kurven

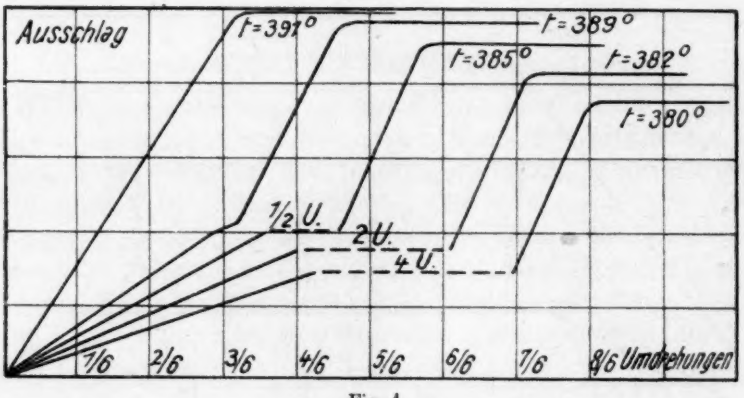


Fig. 4.

der Fig. 4 bestätigt. Dort zeigen die Kurven höherer Temperaturen kürzere Wartezeiten, was im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen über Katalyse steht; zugleich wird hierdurch bewiesen, dass die Splitter der dünnen Glaskugel nicht katalytisch wirken, andernfalls müsste der Übergang von den Kurven mit Wartezeit zu denen ohne Wartezeit mit steigender Temperatur ein kontinuierlicher sein (vor allem auch bei den Vorversuchen mit einem Explosionsraum aus Glas), was nicht der Fall war. Während z. B. bei 406° C. noch eine Kurve mit Wartezeit erhalten wurde, lag bei 407° C. schon eine Kurve reiner Explosion, die eine wesentlich andere Form als die Kurve von 406° C. hatte, also eine ganz anders geartete Explosion darstellte[1]).

[1]) Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit wurden gelegentlich einer Diskussion Bedenken geäussert, die unter Bezug auf Arbeiten von Bodenstein (Zeitschr. f. physik.

VI. Die gefundenen Entflammungstemperaturen.

In Fig. 5 sind die mit getrocknetem (wasserdampffreiem) Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführten Versuche eingetragen. + bedeutet Explosion nach Kurvenform *C*, *o* keine Explosion nach Kurvenbild *A*;

Tabelle 1.
Entflammungstemperaturen für $H_2 + O_2$.

Q	trocken	feucht
1	407	407 oder 417
1·5	397·5	398 „ 420
2	401	(401 „ 425)[1]
3	412	436
4	433	479

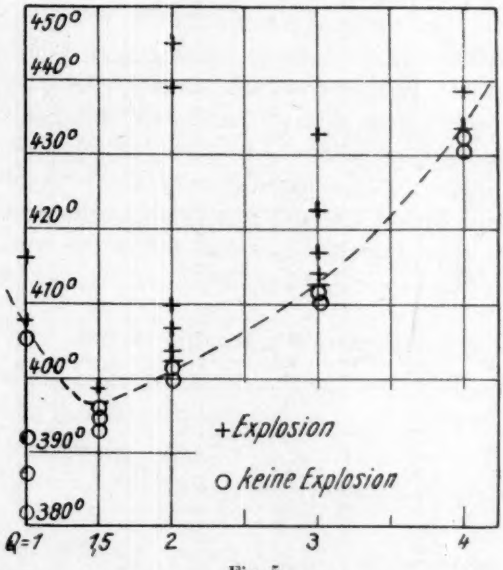


Fig. 5.

Chemie **29**, 49, 50) darauf hinwiesen, dass eine katalytische Wirkung der Glassplitter als nicht ausgeschlossen zu gelten hätte. Doch dürfte ein Vergleich der Bodensteinschen Arbeiten mit der vorliegenden schon wegen der vollkommen anders gearteten Verhältnisse kaum zulässig sein. Die Bedenken könnten ausserdem durch Versuche mit anderem Material für die dünne Glaskugel (etwa Quarz) behoben werden, sobald derartige Versuche die gleichen Resultate wie die vorliegende Arbeit ergeben würden. Die weit wesentlicheren Resultate des zweiten Teiles dieser Arbeit werden durch diese Bedenken nicht berührt.

[1]) Diese zwei Werte wurden experimentell nicht festgestellt, sondern durch Extrapolation aus Fig. 6 entnommen.

Explosionen mit Katalyse wurden bei trockenem Wasserstoff und Sauerstoff nicht gefunden. Auf der Abszisse sind die Mischungsverhältnisse Q in oben beschriebenem Sinne aufgetragen; die Ordinaten stellen die Temperaturen in Graden C. dar. Mit zunehmendem Q (mit zunehmendem Überschuss von Wasserstoff) steigt die Kurve nicht so steil wie

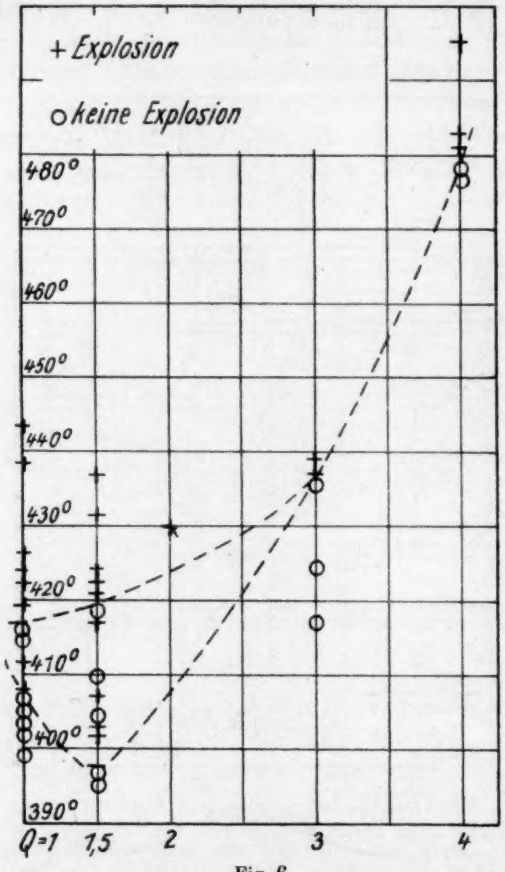


Fig. 6.

mit abnehmendem Q (mit zunehmendem Sauerstoffüberschuss) vom Minimum ab gerechnet. Dies entspricht auch ganz der Nernstschen Anschauung und den Feststellungen von Cassel. Das Minimum liegt bei $Q = 1{\cdot}5$, also bei $3H_2 + 2O_2$, dies begründet die Annahme, dass neben Wasser auch Wasserstoffsuperoxyd das primäre Bildungsprodukt von $H_2 + O_2$ ist.

Fig. 6 zeigt die Versuche mit feuchten Gasen. Die Gase wurden durch Wasser von 18° C. geleitet, führten demnach Wasserdampfmengen mit sich. Die Versuche fielen recht unregelmässig aus, scheinbar spielte der beigemischte Wasserdampf die Rolle eines negativen Katalysators. Denn es ergaben sich zwei Kurven, von denen die untere der der trockenen Gase entsprach, die obere lag bedeutend höher und hatte ihr Minimum bei $Q = 1$ $(2H_2 + 2O_2)$. Das scheint anzuzeigen, dass der schon vorhandene Wasserdampf eine weitere Bildung von Wasser durch die Reaktion zu verhindern sucht, und dass sich in diesem Falle primär nur Wasserstoffsuperoxyd bildet. Die zwischen beiden Kurven liegenden Versuche sind recht unregelmässig, ein Grund hierfür liegt wohl in der nicht immer gleichmässigen Menge des beigemischten Wasserdampfes. Falk (s. Einleitung, Methode II) fand ein Minimum bei $Q = 1$. Er glaubte daraus bewiesen zu haben, dass die Reaktion bimolekular ist. Cassel dagegen findet ein Minimum bei $Q = 1{\cdot}5$, dies entspricht dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Minimum und stützt die Annahme, dass Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch zerfällt[1]), so dass die Reaktion scheinbar halb bimolekular, halb trimolekular verläuft. Doch ist wohl anzunehmen, dass sich zunächst nur Wasserstoffsuperoxyd bildet, und dass die trimolekulare Reaktion nur eine scheinbare ist (weiter unten soll hierauf noch näher zurückgekommen werden).

VII. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach der Nernstschen Definition ist der Entflammungspunkt durch folgende fünf Grössen bestimmt:

1. Art der reagierenden Gase,
2. Raumverhältnisse und Materialbeschaffenheit der sie umgebenden Wände,
3. Mischungsverhältnis,
4. Temperatur,
5. Druck.

Während bei den Versuchen früherer Autoren immer eine oder mehrere dieser fünf Grössen unbestimmt waren (dies ist wohl der generelle Grund für deren Unzulänglichkeit), waren sie bei den vorliegenden Versuchen eindeutig zu bestimmen. Cassel musste deshalb die Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit als für seine Versuche nicht zulässig abbrechen.

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 720.

Es kann als ausgeschlossen gelten, dass die Beschaffenheit des Explosionsraumes irgendwelchen Einfluss auf den Entflammungspunkt bei den vorliegenden Versuchen gehabt hat (ausgenommen die der katalytisch eingeleiteten Explosionen); denn ein Wärmeverlust durch Leitung kann in der kurzen Zeit, in der sich der ganze Prozess abspielt, nur für die die Wände unmittelbar berührenden Gasteile möglich sein. Die Temperatur der den Prozess bestimmenden Gasteile wird deshalb durch Wärmeverlust durch Leitung nicht verändert; Wärmeverlust durch Strahlung spielt erst bei weit höheren Temperaturen eine merkliche Rolle.

Da der Druck, unter dem die Gase im Augenblick der Reaktion standen, nur um einige Zehntel Atmosphären schwankt, so kann er für die vorliegenden Versuche als konstant angenommen werden. Es können also die den Entflammungspunkt bestimmenden Grössen 1, 2 und 5 als konstant angesehen werden. Unter diesem Gesichtspunkte sind die Kurven von Fig. 5 und 6 die Kurven Entflammungs*temperatur* in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Unter Reaktionsgeschwindigkeit wird schlechthin die in der Zeiteinheit aus $H_2 + O_2$ gebildete Menge H_2O verstanden. Der Temperaturkoeffizient ist nichts anderes als die „Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Temperatur".

Jede Reaktion setzt sich aus den partiellen Reaktionen, deren Geschwindigkeiten v_1 und v_2 voneinander verschieden sind und deren Richtungssinn einander entgegengesetzt ist, zusammen. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Differenz der partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten $v = v_1 - v_2$.

Da die Gegenreaktion v_2 (die Dissoziation des Wasserdampfes) in dem Temperaturbereich von 400—600° C., in dem der Prozess verläuft, so gering ist, dass sie praktisch vollkommen ausser acht gelassen werden kann, so ist die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit für die vorliegenden Versuche gleich der Geschwindigkeit der Hinreaktion v_1. Man kann also jetzt $v = v_1$ setzen. v_1 (die Geschwindigkeit der Hinreaktion) ist nach der oben gegebenen Definition die in der Zeiteinheit gebildete Menge Wasserdampf:

$$v = \frac{\partial m}{\partial \tau} . \qquad (1)$$

Dies muss noch in Grössen umgerechnet werden, die durch die Indikatorbilder als messbar gegeben sind. Der Indikator zeichnet den zeitlichen Verlauf der Drucksteigerung im Explosionsraum auf, und

zwar ist der Ausschlag A des Indikators (die Steighöhe der Nadel) proportional der Druckzunahme. Der Proportionalitätsfaktor ϱ wurde experimentell festgestellt. Es ergab sich, dass $\varrho = \frac{p - p_a}{A}$ nahezu konstant war.

1. Für die Umrechnung von $v = \frac{\partial m}{\partial \tau}$ in messbare Grössen soll zunächst angenommen werden, dass der Prozess bei konstantem Volumen verläuft. Dann ist der jeweils herrschende Druck im Explosionsraum:

$$p = p_a (1 + \alpha (T - T_a)). \tag{2}$$

p_a = Anfangsdruck nach vollendeter Mischung,
T_a = Mischungstemperatur dem p_a entsprechend,
T = die dem Drucke p entsprechende, vorerst noch unbekannte Temperatur.

Für isochoren Reaktionsprozess gilt die Gleichung:

$$mq = c_v (T - T_a) M. \tag{3}$$

m = gebildete Menge H_2O in Molen,
M = Gesamtmasse des Gasgemisches,
q = Bildungswärme eines Mols H_2O,
c_v = die mittlere spezifische Wärme bei konstanten Volumen für das Gasgemisch.

Durch Kombination der Gleichung (2) und (3) erhält man:

$$p - p_a = \frac{mq\alpha p_a}{Mc_v} \tag{4}$$

und durch Differentiation nach der Zeit:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = \frac{\partial m}{\partial \tau} \cdot \frac{q \alpha p_a}{Mc_v} \tag{5}$$

wenn $K = \frac{q \alpha p_a}{Mc_v}$ gesetzt wird, so erhält man:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = \frac{\partial m}{\partial \tau} \cdot K, \tag{6}$$

hierin ist K für gleiche äussere Verhältnisse im Sinne der obigen fünf Bedingungen eine Konstante. Da nun p proportional dem Ausschlag A, so ist nach Differentiation von $\varrho = \frac{p - p_a}{A}$:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = \varrho \frac{\partial A}{\partial \tau} \tag{7}$$

$$v = \frac{\partial m}{\partial \tau} = \frac{\partial A}{\partial \tau} \cdot \frac{\varrho}{K}, \tag{8}$$

d. h. v ist proportional dem Anstiege der Indikatorkurve.

2. Es soll nunmehr die Umrechnung von $v = \frac{\partial m}{\partial \tau}$ in messbaren Grössen auch für den Fall durchgeführt werden, dass man das Volumen als nicht konstant annimmt, was auch tatsächlich nicht der Fall ist, da durch Aufblähen der Membran das Volumen vergrössert wird. Es liegt also eine polytropische Zustandsänderung vor. Für diese gelten die folgenden allgemeinen Gleichungen:

$$p\mathfrak{v} = RMT \tag{9}$$

$$p\mathfrak{v} - p_a\mathfrak{v}_a = RM(T - T_a) \tag{9a}$$

$$p\mathfrak{v}^x = \text{konst.} \tag{10}$$

$$mq = Mc(T - T_a) - \mathfrak{L} \tag{11}$$

$$c = c_v \frac{x - k}{x - 1},\ k = \frac{c_p}{c_v} \tag{11a}$$

$$\mathfrak{L} = \frac{(p\mathfrak{v} - p_a\mathfrak{v}_a)}{x - 1} \tag{12}$$

$$x = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log \mathfrak{v}_2 - \log \mathfrak{v}_1}. \tag{13}$$

Die Buchstaben haben die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (3). $\mathfrak{L}$ ist die von dem System geleistete Arbeit, wenn man die für Bewegung und Reibung der Indikatornadel in Rechnung zu setzende Arbeit vernachlässigt.

Ferner bestehen noch die für die Versuchsanordnung speziell gegebenen Gleichungen:

$$p = p_a + A\varrho_1 \tag{14}$$

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_a + A\varrho_2, \tag{15}$$

hierin ist $\varrho_1 = \varrho$. ϱ_2 ist der Proportionalitätsfaktor für das Volumen.

Durch Kombination der Gleichungen (9) bis (15) erhält man:

$$m = \left(\frac{c}{R \cdot q} - \frac{1}{(x-1)q}\right) A\,(p_a\varrho_2 + \mathfrak{v}_a\varrho_1 + A\varrho_1\varrho_2) \tag{16}$$

$$v = \frac{\partial m}{\partial \tau} = \left(\frac{c}{R \cdot q} - \frac{1}{(x-1)q}\right) \cdot \frac{\partial A}{\partial \tau}(p_a\varrho_2 + \mathfrak{v}_a\varrho_1 + 2A\varrho_1\varrho_2). \tag{17}$$

Diese Gleichung kann man in die allgemeine Form kleiden:

$$v = \frac{\partial A}{\partial \tau} \cdot (K_1 + K_2 A), \tag{18}$$

hierin sind K_1 und K_2 aus den Versuchsgrössen berechenbare Konstanten.

VIII. Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion.

Die nach Gleichung (7) bzw. (17) berechneten Werte stellen zwar die Reaktionsgeschwindigkeit des betreffenden Gasgemisches in jedem Zeitmoment dar; diese berechnete Reaktionsgeschwindigkeit v hat aber keine universelle Bedeutung, da sie sowohl in bezug auf den zu ihr gehörenden Temperaturzustand als auch den Konzentrationszustand der einzelnen Komponenten vorerst noch vollkommen unbestimmt ist.

Nach dem chemischen Massenwirkungsgesetz ist die Reaktionsgeschwindigkeit den in jedem Zeitmoment in der Raumeinheit vorhandenen Stoffmengen, d. h. der Konzentration proportional nach der Gleichung:

$$v = \mathfrak{K} c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2}. \tag{19}$$

Diese Gleichung nimmt für Wasser- bzw. Wasserstoffsuperoxydbildung die folgenden zwei Formen an:

$$v = \mathfrak{K} c_1^2 \cdot c_2^1 \tag{20}$$

$$v' = \mathfrak{K}' c_1^1 \cdot c_2^1. \tag{21}$$

$\mathfrak{K}(t)$ ist lediglich von der Temperatur abhängig, also bei gleicher Temperatur konstant und eine für jedes Gasgemisch charakteristische Grösse. Sie soll nach W. Nernst[1]) mit „Geschwindigkeitskoeffizient" benannt werden und sei in folgendem, um auszudrücken, dass sie nur von der Temperatur t abhängt, mit $\mathfrak{K}(t)$ bezeichnet. $\mathfrak{K}(t)$ ist schlechthin ein Mass der Affinität der betreffenden reaktionsfähigen Gase bei einer bestimmten Temperatur. $\mathfrak{K}(t)$ ist also auch der Wert der „absoluten Reaktionsgeschwindigkeit".

Es ist nun möglich, für jedes berechnete v die in jedem Zeitmoment herrschende Temperatur und Konzentration zu berechnen.

1. Berechnung der Temperatur.

a) Für isochoren Vorgang.

Nach Gleichung (2) ist:

$$T - T_a = \frac{p - p_a}{p_a \alpha} \tag{22}$$

$$T = T_a - \frac{A\varrho}{p_a \alpha}. \tag{23}$$

[1]) Theor. Chemie, S. 444.

b) Für polytropen Vorgang nach Gleichung (9).

$$p\mathfrak{v} - p_a\mathfrak{v}_a = MR(T - T_a) \tag{24}$$

$$T = T_a + \frac{p\mathfrak{v} - p_a\mathfrak{v}_a}{RM} \tag{25}$$

und nach Gleichung (14) und (15):

$$T = T_a + \frac{A}{MR}(\varrho_1\mathfrak{v}_a + \varrho_2 p_a + A\varrho_1\varrho_2). \tag{26}$$

2. Berechnung der Konzentration der Komponenten für jeden Zeitmoment.

Es sei m_1 die in jedem Zeitmoment vorhandene Menge H_2 in Molen, m_2 die für O_2 und m die für H_2O (aus Gleichung [4] bzw. [11] berechenbar), M_1 und M_2 die Mengen H_2 bzw. O_2 im Beginn des Reaktionsprozesses, $\mathfrak{v}$ sei das Volumen des Explosionsraumes in jedem Zeitmoment nach Gleichung (15), dann ist:

$$c_1 = \frac{m_1}{\mathfrak{v}},\quad c_2 = \frac{m_2}{\mathfrak{v}},\quad \begin{matrix} m_1 = {}^2/_3\, m \\ m_2 = {}^1/_3\, m \end{matrix},\quad \text{bzw. für } H_2O_2\ \begin{matrix} m_1 = {}^1/_2\, m' \\ m_2 = {}^1/_2\, m' \end{matrix}$$

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{M_1 - {}^2/_3\, m}{\mathfrak{v}},\quad c_2 = \frac{M_2 - {}^1/_3\, m}{\mathfrak{v}} \\ \text{bzw. } c_1 &= \frac{M_1 - {}^1/_2\, m'}{\mathfrak{v}},\quad c_2 = \frac{M_2 - {}^1/_2\, m'}{\mathfrak{v}}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Dann wird nach Gleichung (20) bzw. (21):

$$r = \mathfrak{K}(t)\cdot\left(\frac{M_1 - {}^2/_3\, m}{\mathfrak{v}}\right)^2\cdot\left(\frac{M_2 - {}^1/_3\, m}{\mathfrak{v}}\right) \tag{28}$$

$$r' = \mathfrak{K}'(t)\cdot\left(\frac{M_1 - {}^1/_2\, m'}{\mathfrak{v}}\right)\cdot\left(\frac{M_2 - {}^1/_2\, m'}{\mathfrak{v}}\right). \tag{29}$$

Man erhält also den Geschwindigkeitskoeffizienten bei der jeweils herrschenden Temperatur. Um zu unterscheiden, ob eine tri- oder bimolekulare Reaktion vorgelegen hat, braucht man nur $\mathfrak{K}(t)$ und $\mathfrak{K}'(t)$ aus verschiedenen Versuchen zu berechnen. Dann wird diejenige Reaktion als erfolgt anzunehmen sein, für die $\mathfrak{K}(t)$ bzw. $\mathfrak{K}'(t)$ bei derselben Temperatur in verschiedenen Versuchen den gleichen Wert hat. Ist weder $\mathfrak{K}(t)$ noch $\mathfrak{K}'(t)$ für gleiches t bei verschiedenen Versuchen konstant, so muss man annehmen, dass die Reaktion teils bimolekular, teils trimolekular verläuft.

Der Temperaturkoeffizient des Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich dann unmittelbar aus den Werten von $\mathfrak{K}(t)$.

IX. Numerische Auswertung der Versuche.

Der numerischen Rechnung wurden die oben abgeleiteten Formeln für polytropische Zustandsänderung zugrunde gelegt. Die Werte sind in Tabelle 2 enthalten.

Als Fehlerquellen gehen vor allem ein: die nicht in Rechnung gesetzte Reibung der Indikatornadel, die verschiedenen Grössen für ϱ_1 für verschiedene Membranen, und die toten Räume des Explosionsraumes. Schätzungsweise müssen mindestens 40% Ungenauigkeit in Betracht gezogen werden. Aus den Werten für $\mathfrak{R}(t)$ kann man folgendes schliessen: bei trockenen Gasen liegen in dem Bereich von 410–470° C. die Werte von $\mathfrak{R}(t)$ auf einer kontinuierlichen Kurve, d. h. $\mathfrak{R}(t)$ hat bei allen diesen Versuchen mit trockenen Gasen für dieselbe Temperatur denselben Wert, es lag also Bildung von Wasserdampf vor (Tabelle 2 und Fig. 7).

Dagegen sind die Werte von $\mathfrak{R}(t)$ für feuchte Gase derart verschieden, dass auf Bildung von Wasserstoffsuperoxyd geschlossen werden kann. Die Berechnung von $\mathfrak{R}'(t)$ (für H_2O_2) konnte nicht durchgeführt werden, da die Bildungswärme von H_2O_2 in gasförmigem Zustand noch unbekannt ist. Die Möglichkeit, diese Bildungswärme aus den Versuchsdaten zu berechnen, wäre gegeben, wenn man sicher annehmen könnte, dass nur H_2O_2 gebildet würde; eine hierfür angestellte Berechnung ergab aber derart verschiedene Werte für die Bildungswärme, dass wohl mit Sicherheit angenommen werden kann, dass neben H_2O_2 auch H_2O gebildet wird, oder dass doch H_2O_2 schon während der Versuchsdauer zerfällt.

Aus den Werten von $\mathfrak{R}(t)$ in Tabelle 2 geht offensichtlich hervor, dass der Temperaturkoeffizient von $\mathfrak{R}(t)$ exponentialen Charakter hat. Bei der niedrigsten Entflammungstemperatur (der Entflammungstemperatur des günstigsten Mischungsverhältnisses: $t = 397{\cdot}5°$ C.) überschreitet $\mathfrak{R}(t)$ einen messbaren Schwellenwert, um dann sehr rasch zuzunehmen. Durch diese Tatsache erhält die anfangs gegebene Definition des Entflammungspunktes eine praktische Bedeutung.

X. Versuche mit Acetylen-Luft.

Die Versuche wurden mit dem Glasapparat der Vorversuche angestellt, da der Eisenapparat für Acetylenuntersuchungen sich als unzulässig erwies wegen der katalytischen Wirkung des Eisens auf die Polymerisation von C_2H_2 in C_6H_6 und ähnliche Produkte, die schon bei ungefähr 400° C. beginnt; dagegen ist C_2H_2 in Glasgefässen bis 457° C. beständig, wie experimentell festgestellt wurde.

Tabelle 2.

Nummer des Versuches	Q = Zustand und Mischungsverhältnis der Gase	τ = Zeit vom Beginn des Reaktionsprozesses in Umdrehungen	$\Delta\tau$ = Zeitintervalle in Sekunden	A = Ausschlag der Indikatornadel in cm	t_a = Anfangs-Mischungstemperatur in Graden C.	$t - t_a$ in Graden C.	m = Menge des im Zeitmoment τ bereits gebildeten H_2O in Molen	$v = \frac{\partial m}{\partial \tau}$ Mol. im Zeitmoment τ / Sek.	$\Re(t)$ im Zeitmoment τ bei der Temperatur: $t = t_a + (t - t_a)$	t = Temperatur im Zeitmoment τ zu $\Re(t)$ gehörend in Graden C.
211	$2H_2+1O_2$	1/12	1/480	0·433	408	25·3	0·967 · 10−3	0·460	3·62 · 10¹³	433·3
211	trocken	2/12	1/480	0·85	—	52·6	1·925 · 10−3	0·400	7·12 · 10¹³	466
211	„	3/12	1/480	1·14	—	68·7	2·624 · 10−3	0·310	1·064 · 10¹⁴	476·7
211	„	4/12	1/480	1·36	—	82·8	3·167 · 10−3	0·000	—	—
212	„	1/24	1/960	0·225	402·5	9·6	0·508 · 10−3	0·488	3·07 · 10¹³	412·1
212	„	1/12	1/960	0·503	—	21·7	1·153 · 10−3	0·613	4·72 · 10¹³	424·2
212	„	2/12	1/480	1·25	—	56·1	2·98 · 10−3	0·828	3·74 · 10¹⁴	458·6
212	„	3/12	1/480	1·81	—	83·3	4·43 · 10−3	0·696	5·21 · 10¹⁵	485·6
212	„	4/12	1/480	2·10	—	95·3	5·06 · 10−3	0·403	—	—
212	„	5/12	1/480	2·40	—	103·3	5·50 · 10−3	0·211	—	—
260	$3H_2+1O_2$	1/6	1/240	0·855	422·5	51·6	2·015 · 10−3	0·484	1·27 · 10¹⁴	474·1
260	trocken	2/6	1/240	1·42	—	88·0	3·435 · 10−3	0·341	3·68 · 10¹⁴	510·5
260	„	3/6	1/240	1·77	—	110·7	4·310 · 10−3	0·210	2·60 · 10¹⁵	533·3
260	„	4/6	1/240	1·92	—	120·5	4·705 · 10−3	0·095	—	—
261	„	1/6	1/240	1·0	413·5	60·4	2·36 · 10−3	0·466	6·36 · 10¹⁴	473·9
261	„	2/6	1/240	1·75	—	107·7	4·20 · 10−3	0·442	2·08 · 10¹⁵	521·2
261	„	3/6	1/240	2·00	—	125·8	4·91 · 10−3	0·271	1·46 · 10¹⁵	539·3
261	„	4/6	1/240	2·20	—	140·0	5·47 · 10−3	0·134	—	—
309	$1H_2+1O_2$	1/6	1/240	0·862	418	51·0	0·806 · 10−3	0·1935	2·24 · 10¹³	469
309	feucht	2/6	1/240	1·72	—	106	1·673 · 10−3	0·2045	6·85 · 10¹³	524
309	„	3/6	1/240	2·88	—	165	2·605 · 10−3	0·2253	2·37 · 10¹⁵	583
309	„	4/6	1/240	2·97	—	193	3·04 · 10−3	0·1055	3·88 · 10¹⁴	611
309	„	5/6	1/240	3·32	—	218	3·44 · 10−3	0·0961	—	—
195	$4H_2+1O_2$	1/12	1/480	0·377	496	21·3	0·439 · 10−3	0·2165	1·50 · 10¹³	517
195	feucht	2/12	1/480	0·397	—	48·7	1·003 · 10−3	0·270	2·41 · 10¹³	545
195	„	3/12	1/480	1·18	—	74·5	1·535 · 10−3	0·253	3·36 · 10¹³	570
195	„	4/12	1/480	1·55	—	98·6	2·028 · 10−3	0·246	4·45 · 10¹³	595
195	„	5/12	1/480	1·78	—	114·9	2·364 · 10−3	0·161	4·13 · 10¹³	611
195	„	6/12	1/480	1·86	—	120·0	2·473 · 10−3	0·091	—	—

Berechnung dieser Werte nicht zulässig, da $\Re(t)$ anormale Werte hat. Es liegt also Bildung von H_2O_2 vor.

Da die Dimensionen des Glasapparates nicht genau gemessen werden konnten, so konnte das jeweilige Mischungsverhältnis nicht genau berechnet werden, doch schien eine wesentliche Abhängigkeit des Entflammungspunktes vom Mischungsverhältnis für C_2H_2 nicht zu bestehen, so dass der Entflammungspunkt nach den angestellten Versuchen bei etwa 390° C. liegt. Der Temperaturbereich für Explosionen mit Wartezeit war wesentlich grösser (etwa 20° C.) als der betreffende Bereich für ein $H_2 - O_2$-Gemisch, der derart klein war, dass er experimentell nicht festgestellt werden konnte.

Die Grösse $\mathfrak{R}(t)$ konnte wegen der Ungenauigkeit der Dimensionsmessungen des Apparates nicht berechnet werden.

XI. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde eine Definition des Entflammungspunktes gegeben und ihre praktische Bedeutung gezeigt.

2. Der Entflammungspunkt wurde für verschiedene Mischungsverhältnisse für das Wasserstoff-Sauerstoffgemisch bestimmt.

3. Der Entflammungspunkt für Acetylen konnte nur in gewisser Annäherung bestimmt werden.

4. Es wurde die Möglichkeit nachgewiesen, mit der gegebenen Versuchsanordnung den Geschwindigkeitskoeffizienten $\mathfrak{R}(t)$ der Reaktionsgeschwindigkeit (absolute Reaktionsgeschwindigkeit oder ein Mass der Affinität) einer Gasreaktion zu bestimmen, sofern sie exotherm und hinreichend rasch verläuft.

5. Die Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten $\mathfrak{R}(t)$ konnten nur in beschränkter Genauigkeit berechnet werden.

6. Es wurde gezeigt, dass die Reaktion von feuchtem $H_2 + O_2$ bimolekular, oder doch mit Zwischenreaktion von H_2O_2 verläuft, während für trockenes $H_2 + O_2$ die Reaktion trimolekular zu verlaufen scheint. Dieses Resultat bedarf jedoch noch der einwandfreien experimentellen Untersuchung.

7. Es ist wahrscheinlich, aber noch nicht sichergestellt, dass die „scheinbar" katalytische Wirkung des Wasserdampfes lediglich auf einer Konzentrationsveränderung des Gemisches beruht, denn aus Gleichung 19 folgt, dass, wenn die Konzentration durch Beimengen indifferenter Gasteile verändert wird, die Grösse v, da $\mathfrak{R}(t)$ für jede Temperatur einen bestimmten Wert hat, abnehmen muss, dadurch wird aber der Entflammungspunkt, der offensichtlich von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, nach oben verschoben.

8. Eine Möglichkeit, die Bildungswärme von Wasserstoffsuperoxyd in gasförmigem Zustand experimentell zu bestimmen, ist durch die Versuchsanordnung gegeben, wenn es sich herausstellen sollte, dass nur Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird.

9. Für eine genaue Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten haben sich folgende Gesichtspunkte ergeben: die in den vorliegenden Versuchen angewendete Mischungsmethode gestattet für jeden Zeitmoment die jeweils gebildete Menge der Endsubstanz und damit auch den jeweils herrschenden Konzentrations- und Temperaturzustand zu bestimmen; doch wird man wesentlich genauere Resultate erhalten, wenn es gelingt, den Prozess isochor verlaufen zu lassen, und eine Druckmessung zu ersinnen, die keine Bewegungs- und Reibungsverluste der Indikatornadel aufweist, indem man etwa die Indikatornadel durch einen Spiegel und die berusste Scheibe durch eine lichtempfindliche Platte ersetzt.

Gelingt es, eine Versuchsanordnung, die diesen Gesichtspunkten gerecht wird, zu ersinnen, so würde die theoretische Chemie und das physikalische Studium der Explosionserscheinungen und letzten Endes der chemischen Reaktionen eine nicht unwesentliche Förderung erfahren, denn die Grösse $\mathfrak{A}(t)$ (ein Mass der Affinität) ist für Gase, soweit aus der zur Verfügung stehenden Literatur festgestellt werden konnte, noch nicht bestimmt worden.

Über die Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung.

Von

Hans L. J. Bäckström.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 20.)

Es ist schon lange bekannt gewesen, dass von den beiden gewöhnlichen Modifikationen des Calciumkarbonats, dem Calcit und dem Aragonit, der Calcit die weniger lösliche und somit die bei gewöhnlicher Temperatur beständigere Form ist. Zuerst wurde es wohl von Kohlrausch und Rose bei ihren Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit gesättigter Lösungen schwer löslicher Salze gezeigt[1]). Was aber die Grösse des Unterschiedes in der Löslichkeit betrifft, so schwebt man noch, trotz einer Reihe von Untersuchungen verschiedener Forscher, im Ungewissen. Eine Zusammenstellung der Resultate der vorliegenden Untersuchungen, einer Arbeit von J. Johnston, H. E. Merwin und E. D. Williamson[2]) entnommen, findet sich in Tabelle 1.

Die neuere Literatur enthält noch zwei Angaben. T. Warynski und S. Kouropatwinska[3]) bestimmen bei 60° das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte mit 1·17, während N. Bjerrum und J. K. Gjaldbæk bei 18° den Wert 1·32 finden[4]). Ein Versuch aus so auseinandergehenden Zahlen einen, wenn auch nur einigermassen sicheren Wert der Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung zu berechnen, musste aussichtslos erscheinen. Da es mir aber von einem gewissen Interesse

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 239 (1893).
[2]) Am. Journ. of Science **41**, 499 (1916).
[3]) Journ. de chimie physique **14**, 328 (1916).
[4]) D. Kgl. Veterinär- og Landbohöjskole, Aarskrift, Kopenhagen 1919, p. 48.

Tabelle 1.

Das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Aragonit und Calcit $\left(\frac{K_A}{K_c}\right)$ nach verschiedenen Untersuchungen. (S bedeutet die Löslichkeit, η das spezifische Leitvermögen der gesättigten Lösung.)

Temperatur	$\frac{\eta_A}{\eta_c}$	$\frac{S_A}{S_c}$	$\frac{K_A}{K_c}$	Bemerkungen
0	1·22	—	1·8	Kohlrausch (1893); aus dem spez. Leitvermögen der gesättigten Lösung in „reinem Wasser“.
18	1·19	—	1·7	
25	1·19	—	1·7	
34	1·18	—	1·6	
8	1·15	—	1·52	Foote (1900); aus dem spez. Leitvermögen der gesättigten Lösung in Wasser, das zugleich mit Kohlensäure von Atmosphärendruck gesättigt ist.
25	1·13	—	1·44	
41	1·12	—	1·40	
48	1·11	—	1·37	
25	—	—	1·35	Foote (1900); aus dem Gleichgewicht: $CaCO_3 + K_2C_2O_4 \rightleftarrows CaC_2O_4 + K_2CO_3$.
49·7	—	—	1·36	
59	—	—	1·24	
18?	—	—	1·35	Seyler und Lloyd (1909).
25	—	1·064	1·21	Kendall (1912).
50	—	1·075	1·24	
100	—	1·069	1·22	
0	—	1·050	1·16	Wells (1915); interpoliert aus seinen Daten.
10	—	1·053	1·17	
20	—	1·054	1·17	
30	—	1·060	1·19	
40	—	1·074	1·24	

zu sein schien, die Grösse dieser Quantität zu kennen, teils weil noch sehr wenige Umwandlungsreaktionen thermodynamisch untersucht worden sind, teils weil es sich hier um eine Umwandlung von geologischer Bedeutung handelt, so habe ich neue Bestimmungen ausgeführt.

Das Lösungsgleichgewicht.

Im System: Calciumkarbonat — Lösung — gasförmige Phase gelten folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$[Ca^{\cdot\cdot}]\,[CO_3''] = K \tag{1}$$

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[CO_3'']}{[HCO_3']} = k_2 \tag{2}$$

$$\frac{[H^{\cdot}][HCO_3']}{[H_2CO_3]} = k_1 \tag{3}$$

$$[H_2CO_3] = k_3 \cdot p_{CO_2} \tag{4}$$

$$[H^{\cdot}][OH'] = K_w. \tag{5}$$

Es ist also ein ziemlich verwickeltes System. Wenn es nun gilt, aus Löslichkeitsbestimmungen das Löslichkeitsprodukt zu berechnen, könnte man glauben, dass die Verhältnisse am einfachsten und am leichtesten zu deuten sein müssten, wenn das System nur aus Karbonat und Wasser aufgebaut ist, wenn also die Löslichkeit in kohlensäurefreiem Wasser unter Fernhaltung der Kohlensäure der Luft bestimmt wird. Dies ist aber nicht der Fall. Das Karbonat ist in diesen Lösungen stark hydrolysiert und die Resultate können deshalb nicht ohne die Kenntnis der Dissoziationskonstanten des Wassers und der Kohlensäure interpretiert werden (siehe S. 220). Dazu kommt noch, dass eine solche Bestimmung bedeutende experimentelle Schwierigkeiten bietet, da einerseits die Löslichkeit des Calciumkarbonats unter diesen Verhältnissen nur etwa 15 mg pro Liter beträgt, weshalb Spuren von Verunreinigungen oder eine eventuelle kleine Alkaliabgabe von den Gefässwänden das Resultat ganz entstellen können, und auch die exakte Bestimmung der Konzentration schwierig wird, andererseits die absolute Fernhaltung der Kohlensäure der Luft während der Herstellung des Wassers und der Bestimmung der Löslichkeit nur mit ausserordentlichen Vorsichtsmassregeln erreicht werden kann.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Bestimmung bei Gegenwart reichlicher Mengen freier Kohlensäure ausgeführt wird. Die Konzentration wird dann viel grösser und ist folglich einfacher exakt zu bestimmen. Aber auch die Interpretation kann viel sicherer geschehen. Eine gesättigte Lösung, die bei Zimmertemperatur mit Kohlensäure von Atmosphärendruck im Gleichgewicht steht, ist angenähert 0·01-molar. Nach früheren Bestimmungen ist das Löslichkeitsprodukt von der Grössenordnung 10^{-8}. Die Konzentration des Karbonations ist also in dieser Lösung von der Grössenordnung 10^{-6}. Hieraus erhält man unter Einsetzen der approximativen Werte: $k_1 = 3 \cdot 10^{-7}$, $k_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ und $[H_2CO_3] = 4 \cdot 10^{-2}$ in (2) und (3) für $[H^{\cdot}]$ ebenfalls etwa 10^{-6}. Es gilt also in grösster Annäherung:

$$[HCO_3'] = 2\,[Ca^{\cdot\cdot}].$$

Aus (2) und (3) erhält man:

$$[CO_3''] = \frac{k_2\,[HCO_3']^2}{k_1\,[H_2CO_3]},$$

folglich für das Löslichkeitsprodukt:

$$K = 4\,\frac{k_2\,[Ca^{\cdot\cdot}]^3}{k_1\,[H_2CO_3]} = 4\,\frac{k_2\,[Ca^{\cdot\cdot}]^3}{k_1 k_3 \cdot p_{CO_2}}.$$

Für die Berechnung des absoluten Wertes des Löslichkeitsproduktes aus zusammengehörigen Werten von $[Ca^{\cdot\cdot}]$ und H_2CO_3 bzw. p_{CO_2} muss man also 2 bzw. 3 Konstanten kennen. Für die vorliegenden Zwecke aber, wo es sich nur um die Bestimmung des Verhältnisses der Löslichkeitsprodukte von Aragonit und Calcit handelt, braucht man diese Kenntnis nicht, denn wenn man immer unter demselben Kohlensäuredruck arbeitet, ergibt sich das gesuchte Verhältnis einfach als die dritte Potenz des Verhältnisses der Calciumkonzentrationen.

Diese Methode erscheint also als die am besten geeignete und ist in der vorliegenden Arbeit benutzt worden.

Die Versuchsanordnung.

Bei der Ausführung der Versuche wurde eine Genauigkeit von 0·1 % angestrebt. Die Versuchsanordnung war die folgende:

Die aus einer Bombe durch ein Nadelventil entnommene Kohlensäure wurde, ehe sie in das Reaktionsgefäss gelangte, zuerst durch ein 1·5 m langes, dünnes Messingrohr, dann durch zwei mit Wasser beschickte Waschflaschen und ein dazwischengeschaltetes, 1 m langes Glasrohr, dann durch ein zweites Glasrohr von 1·5 m Länge und schliesslich durch eine grösstenteils mit Wasser gefüllte Woulfsche Flasche geleitet. Die verbindenden Schläuche waren aus dickstem Paragummi. Alle diese Teile befanden sich unter der Wasserfläche des Thermostaten. Aus der Woulfschen Flasche gelangte das Gas schliesslich durch einen dickwandigen Gummischlauch in ein Rohr aus Jenaer Geräteglas, das durch den doppelt durchbohrten Gummipfropfen des Reaktionsgefässes führte und am Boden desselben endete. Ehe das Gas endlich in die freie Luft gelangte, wurde es durch eine kleine, unter Wasser befestigte Flasche geleitet, die ein Zurückfliessen von kondensiertem Wasser verhüten sollte, und durch einen Druckregulator, der sich ausserhalb des Bades befand. Da der Kohlensäurestrom niemals stärker als etwa 30 ccm pro Minute war, wurde, wie eine Berechnung zeigte, durch diese Anordnungen erreicht, dass sich das Gas vor dem Eintreten in das Reaktionsgefäss mehr als fünf Minuten unter der Wasserfläche des Bades befunden hatte. Bei der Ingangsetzung eines Versuches wurde über die Mündung des Kolbens, der an einem

in vertikaler Richtung verschiebbaren Stativ angebracht war, eine Glasglocke gestülpt, die ebenfalls an dem Stativ befestigt wurde und ermöglichte, dass das Ganze in das Bad versenkt werden konnte.

Damit die Bestimmungen an den beiden Formen gleichzeitig ausgeführt werden könnten, waren zwei solche, möglichst identische Apparaturen im Thermostaten montiert. Nur der Druckregulator war gemeinsam und bestand einfach aus zwei graduierten Glasrohren, die in eine Quecksilberschicht von variabler Höhe tauchten. Diese wurde immer so eingestellt, dass die Summe des jeweiligen Barometerstandes und des Überdruckes im Regulator 780 mm betrug. Da der Regulator nicht automatisch war, konnte es natürlich geschehen, dass sich über Nacht, durch eine Veränderung des Barometerstandes, ein etwas fehlerhafter Druck eingestellt hatte. Diese Fehler betrugen aber selten mehr als einige Millimeter und brauchten nur dann berücksichtigt zu werden, wenn es sich um die endgültige Erreichung des Gleichgewichtes handelte. In diesen Fällen wurde dann der Versuch bei richtiger Regulatorstellung fortgesetzt oder eventuell eine kleine Korrektion angebracht. Nach Gleichung (6) entspricht ein Fehler von 0·3 % oder 2·3 mm *Hg* im Druck 0·1 % in der Löslichkeit.

Bei der Einstellung des Regulators wurden noch zwei Umstände berücksichtigt. Erstens war die angewandte Kohlensäure, so lange die Bomben neu waren, nicht ganz rein, sondern enthielt etwa 1·5 % von einem Gase, das durch starke Lauge nicht absorbiert wurde, wahrscheinlich Luft. Der Prozentgehalt der Kohlensäure wurde dann genau bestimmt und der Druck mittels des Regulators entsprechend erhöht. Zweitens wurden Änderungen im hydrostatischen Druck im Lösungsgefäss berücksichtigt. Zu Anfang eines Versuches betrug die Höhe der Flüssigkeitssäule über der Mündung des Rohres, aus dem die Kohlensäure austrat, im allgemeinen etwa 17 cm. Man wird dann annehmen können, dass die sich einstellende Konzentration der freien Kohlensäure in der Lösung einem Gleichgewichtsdrucke von

$$780 + \frac{170}{2 \cdot 13{\cdot}6} - p_{H_2O} = 786 - p_{H_2O} \text{ mm}$$

entsprechen wird. Wenn nun die Höhe der Flüssigkeitsschicht eine andere war, wurde die Regulatorstellung entsprechend geändert, so dass der effektive Kohlensäuredruck immer derselbe war. Die grösste jemals eingeführte solche Korrektion betrug indessen nur 3·5 mm.

Der benutzte Thermostat hielt im allgemeinen die Temperatur auf

weniger als ± 0·02° konstant. Nach den Bestimmungen von R. C. Wells[1]) entspricht dies etwa ± 0·03 % in der Löslichkeit.

Als Reaktionsgefässe wurden 500 ccm fassende Jena-Erlenmeyerkolben benutzt, die aber meistens so abgeändert wurden, dass in der Mitte des Bodens ein rundes, 2 cm weites, tubuliertes Loch gemacht und dagegen die andere Öffnung so zugeschmolzen wurde, dass die Wände in einer stark konischen Spitze zusammenliefen. Der Kolben wurde jetzt in umgekehrter Stellung benutzt, wobei der Gasstrom ganz nahe am Boden des Gefässes mündete. Mit dieser Anordnung konnte eine feingekörnte Substanz durch einen schwachen Gasstrom dauernd in der Flüssigkeit suspendiert gehalten werden, denn die herunterfallenden Partikelchen konnten nicht an den steilen Wänden haften bleiben, sondern glitten zu Boden, wo sie vom Gasstrom erfasst und wieder aufwärts geführt wurden.

Die Lösungen wurden titrimetrisch analysiert. Die Proben wurden mit einer 40 ccm fassenden, mittels Durchsaugen von Luft völlig getrockneten Pipette entnommen, die mit einem Mantel versehen war, welcher mit Wasser von der Temperatur des Thermostaten gefüllt war. Die Pipette wurde sofort in einen Kolben geleert, der einen geringen Überschuss von $\frac{n}{40}$ Salzsäure enthielt, und dann durch zweimaliges Aufsaugen des Gemisches gespült. Dies geschah um etwa ausgefälltes und an den Wänden haftendes Karbonat wieder aufzulösen. Die Pipette war für diesen Gebrauch kalibriert. Die Probe wurde in einen Kolben aus durchsichtigem Quarz[2]) übergeführt und zu $^2/_3$ ihres ursprünglichen Volumens in einem Strom von kohlensäurefreier Luft oder Bombenstickstoff eingedampft, worauf die Zurücktitrierung mit $\frac{n}{40}$ kohlensäurefreier Natronlauge vorgenommen wurde[3]). Bei der Wahl des Titrierungsexponenten[4]) war zu berücksichtigen, einerseits dass noch Spuren von Kohlensäure in der Lösung vorhanden sein könnten, andererseits dass der „Wasserstoffionenfehler" nicht zu gross werden durfte. Ich habe mit Methylrot bei dem Exponenten $p_H = 5{\cdot}3$ titriert, wobei ein Citrat-Puffergemisch nach Sörensen, mit derselben

[1]) Journ. of the Washington Academy of Sciences **5**, 617 (1915).

[2]) Bei den Vorversuchen hatte sich auch das beste Jenaglas als zu löslich gezeigt.

[3]) Siehe S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 172 (1905).

[4]) N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen, Ahrens-Sammlung, XXI, 1/3, (1914).

Indikatorenmenge versetzt, als Vergleichslösung diente. Das Volumen der Lösung nach der Eindampfung betrug etwa 50 ccm. Nach dem Bjerrumschen Ausdruck für den „Wasserstoffionenfehler", in ccm Titrierflüssigkeit ausgedrückt: $F_{H'} = \frac{v}{n} C_{H'}$, wo v das Volumen der Lösung, n die Normalität der Titrierflüssigkeit und $C_{H'}$ die Wasserstoffionenkonzentration bedeuten, bekommt man somit für diesen Fehler 0·01 ccm, während der Bruchteil der anwesenden Kohlensäure, welcher mittitriert wird, nach demselben Verfasser aus der Formel $\frac{K_S}{K_S + C_{H'}}$ berechnet werden kann, wo K_S die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bezeichnet und den Wert $10^{-6{\cdot}52}$ hat, und in diesem Fall gleich 0·06 wird. Unter diesen Verhältnissen brauchte die Natronlauge nicht absolut kohlensäurefrei zu sein, denn bei ausschlaggebenden Bestimmungen wurde bei der Zurücktitrierung nie mehr als 1·5 ccm davon verbraucht.

Die Einstellung der Salzsäure geschah mit Natriumoxalat nach Sörensen. Hierbei wurden etwa 0·3 g[4]) unter allen Vorsichtsmassregeln in Karbonat übergeführt und zu 200 ccm gelöst. Hiervon wurden Proben von 40 ccm entnommen, mit einem geringen Überschuss von Salzsäure versetzt, wie früher beschrieben eingedampft und titriert. Pipetten, Büretten und Messkolben waren genau kalibriert. Für die Herstellung der Natriumkarbonatlösung diente Leitfähigkeitswasser, dessen einzige Verunreinigung Kohlensäure war, denn durch Behandeln des Wassers mit Aussenluft sank die Leitfähigkeit auf etwa $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ bei 25°. Dasselbe Wasser wurde auch in allen anderen Fällen benutzt, wo die absolute Reinheit des Wassers von Belang war, wie für Löslichkeitsbestimmungen, Auswaschen von Präparaten usw.

Diese Analysenmethode gab eine Genauigkeit von etwa 0·1 %.

Beschreibung der Versuche.

Als Versuchsmaterial ist in früheren Untersuchungen meistens natürlicher Calcit und Aragonit benutzt worden. Der isländische Kalkspat ist auch ausserordentlich rein, der natürliche Aragonit aber enthält immer Verunreinigungen, wenn auch in manchen Fällen ziemlich wenig. Ich habe daher vorgezogen, die Bestimmungen an synthetischem Material vorzunehmen, und zwar habe ich mich im Anfang

[4]) Mercks „puriss. pro analysi nach Sörensen".

der von Johnston, Merwin und Williamson[1]) beschriebenen Herstellungsmethode bedient. 0·1-molare Lösungen von Calciumchlorid und Kaliumkarbonat (Kahlbaums, „Zur Analyse") wurden in einem grossen Becher aus Jenaglas, der mit einem kräftigen Rührer versehen war und etwa 1 Liter Wasser enthielt, so langsam vermischt, dass etwa 0·5 g Calciumkarbonat pro Stunde ausgefällt wurde. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Lösungen genau abgepasste Kapillarrohre passierten, die auf entgegengesetzten Seiten des Bechers nahe am Rande mündeten. Es ist notwendig, die Fällung so langsam und in so verdünnter Lösung auszuführen, damit das Karbonat keine fremde Substanz mit sich reisst und hinreichend grobkristallinisch wird um vollständig ausgewaschen werden zu können. Bei einer Temperatur von 85–90° wurde reiner Aragonit erhalten, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte. Nur ausnahmsweise fanden sich unter den nadelförmigen Kristallen des Aragonits einige Calcitrhomboeder. Der Calcit wurde bei Zimmertemperatur dargestellt und bestand aus mehr oder weniger gut ausgebildeten Rhomboedern von sehr wechselnder Grösse. Parallel mit dem synthetischen Calcit wurde aber auch natürlicher Islandspat[2]) benutzt.

Die ersten Versuche wurden bei 25° ausgeführt. Die angewandte Substanzmenge war etwa 5 g. Mit dem Aragonit wurde nach 1 bis 2 Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht, der ziemlich reproduzierbar war und etwa 1·07 g pro Liter entsprach. Identische Werte wurden aber in verschiedenen Versuchen nicht erhalten, und noch weniger war dies beim Calcit der Fall. Bei Anwendung von pulverisiertem Islandspat wurden sogar Werte beobachtet, welche den Wert für Aragonit überstiegen. Da Verunreinigungen ausgeschlossen waren, wurde die Erklärung dieser sonderbaren Resultate zuerst in einem eventuellen Mitreissen von festem Karbonat bei der Entnahme der Proben gesucht. Wegen der grossen Feinverteilung der Substanz brauchte nämlich das Absitzen nach der Unterbrechung des Kohlensäurestromes oft sehr lange Zeit, und manchmal blieb noch nach mehreren Stunden eine schwache Opaleszenz zurück. Zur Kontrolle wurde dann das elektrische Leitvermögen der Lösungen bestimmt. Hierbei hat nämlich die Anwesenheit von aufgeschlämmter Substanz keinen Einfluss auf das Resultat, so lange deren Volumen klein im Verhältnis zum Volumen der Flüssigkeit ist.

[1]) Loc. cit. S. 480.

[2]) Aus den Sammlungen der mineralogischen Abteilung des naturgeschichtlichen Reichsmuseums stammend.

Diese Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. 20 ccm Lösung wurden mit einer Pipette entnommen, die mit Wärmemantel versehen war, und in das im Thermostaten befestigte Arrheniussche Leitfähigkeitsgefäss geleert, das dann mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen wurde. Es konnte natürlich nicht vermieden werden, dass die Lösungen etwas Kohlensäure abgaben, aber sie zeigten sich dennoch ziemlich stabil, die Leitfähigkeit hielt sich viele Stunden konstant. Wie aus der Diskussion des Lösungsgleichgewichtes[1]) hervorgeht, beträgt der Anteil der Leitfähigkeit, welcher von der freien Kohlensäure herrührt, etwa $^1/_{5000}$. Auf die Leitfähigkeit selbst hat also die Abgabe eines Teiles der Kohlensäure keinen Einfluss. Die Kapazitätsbestimmung geschah mittels $\frac{n}{50} KCl$, wobei natürlich die Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt wurde.

Diese Messungen gaben ja nicht direkt die Konzentration der Lösung, aber nachdem eine Reihe von zusammengehörigen Werten von Konzentration und spezifischer Leitfähigheit an verschieden konzentrierten, ganz reinen Calciumbikarbonatlösungen gewonnen waren, gestatteten sie nicht nur eine Berechnung der Konzentration, sondern lieferten auch, gleichzeitig mit einer direkten Bestimmuug der Konzentration ausgeführt, ein Kriterium auf die Reinheit der Lösung. Das nähere über die gefundenen Äquivalentleitfähigkeiten wird bei der Besprechung der endgültigen Versuche angeführt werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen nun vollständig die früher erhaltenen Resultate. Eine andere Erklärung musste gesucht werden, und diese ergab sich in der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngrösse.

Die Existenz dieser Abhängigkeit wurde zuerst von W. Ostwald experimentell nachgewiesen[2]) und ist später von verschiedenen Forschern bestätigt worden. Gerade an Calciumkarbonat haben Bjerrum und Gjaldbæk einen solchen Effekt beobachtet[3]). Soweit ich finden konnte, existiert aber bis jetzt nur eine Untersuchung, in der beide Grössen quantitativ verfolgt wurden, nämlich die von G. A. Hulett[4]), der das Phänomen an Gips, Bariumsulfat und Quecksilberoxyd studiert hat. Beim Gips hat er gefunden, dass, wenn die Korngrösse etwa 1·9 μ betrug, das Präparat dieselbe Löslichkeit zeigte wie ebene Gips-

[1]) Siehe S. 181.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495, 1900.
[3]) Loc. cit. S. 86, Note.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901).

flächen (normale Löslichkeit), während zu einem Durchmesser der Körnchen von etwa 0·3 μ eine um 19% höhere Löslichkeit gehörte. Für Bariumsulfat fand er die entsprechenden Zahlen 1·8 μ, 0·1 μ und 80%. Wie man sieht, stimmen die beiden Substanzen darin überein, dass noch bei einem Korndurchmesser von 2 μ die Löslichkeit merklich die normale ist, darunter aber rasch anzusteigen beginnt. Man wird deshalb mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit schliessen können, dass sich Calciumkarbonat in derselben Weise verhält. Es zeigte sich nun in der Tat, dass in allen von mir benutzten Calcitpräparaten Kriställchen oder Bruchstücke von Kristallen von 1 μ Kantenlänge und darunter in grösserer oder kleinerer Menge vorhanden waren, während im Aragonit die kleinsten Nadeln eine Länge von etwa 5 μ und eine Dicke von 0·5 μ oder weniger hatten und verhältnismässig zahlreich waren. Im übrigen bestanden die Präparate aus Kristallen von sehr wechselnder Grösse. Im synthetischen Calcit hatten die grössten Rhomboeder eine Kantenlänge von etwa 50 μ, während im Aragonit die grössten Nadeln eine Länge von etwa 200 μ und eine Breite von 10 μ hatten, und Kristalle von etwa 100×4 μ sehr zahlreich waren. Die Aragonitnadeln, die 10—30mal so lang wie breit waren, können natürlich nicht direkt mit den von Hulett studierten Gipskörnchen verglichen werden, aber man wird doch schliessen müssen, dass man, so lange das Präparat teilweise aus Nadeln von der genannten Grösse besteht, nicht sicher sein kann, die normale Löslichkeit zu finden.

Es wurde nun zunächst versucht, die Präparate durch wiederholtes Dekantieren von den feinsten Partikeln zu befreien. Beim Aragonit gelang es aber nicht, in dieser Weise eine Trennung herbeizuführen, was nicht verwundern kann, wenn man die sonderbare Form der Aragonitkristalle bedenkt. Beim Calcit gelang es besser, aber die Methode war sehr unökonomisch und lieferte trotzdem kein ganz einwandfreies Präparat. Es musste also nach anderen Methoden gesucht werden, ein hinreichend grobkristallinisches Material zu erhalten. Hier ist nun zu bemerken, dass das Problem beim Aragonit wesentlich schwieriger ist als beim Calcit. Der Aragonit ist sowohl bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur unbeständig, und seine Bildung findet nur unter ganz besonderen Bedingungen statt. Zu diesen gehört, ausser einer geeigneten Temperatur, auch ein höherer Grad von Übersättigung. Diese wirkt aber der Bildung von grossen Kristallen gerade entgegen. Wegen seiner Unbeständigkeit kann man ihn auch nicht durch längere Behandlung mit einem Lösungsmittel umkristalli-

sieren, weil dann leicht eine Umwandlung in Calcit eintritt. Eine solche Umkristallisation wurde in der Tat in verschiedener Weise versucht. Es zeigte sich aber entweder eine beginnende Umwandlung oder gar keine merkbare Wirkung. Bei einem schwer löslichen Stoff muss auch die Umkristallisation ein sehr langsamer Prozess sein. Denn der prozentuelle Unterschied in der Löslichkeit, welcher durch einen Unterschied in der Korngrösse bedingt ist, bedeutet in diesem Fall einen sehr kleinen absoluten Unterschied, in Mol pro Liter gerechnet, weshalb die treibende Kraft der Diffusion, welche den Stofftransport von den kleineren zu den grösseren Kristallen bewirkt, auch sehr klein wird[1]). Bei einem Versuch von Hulett mit feingepulvertem Gips war auch erst nach 9 Tagen die Umkristallisation so weit vorgeschritten, dass innerhalb der Versuchsfehler die normale Löslichkeit erhalten wurde[2]).

Es schien deshalb aussichtslos, auf diesem Wege zu einem zufriedenzustellenden Aragonitpräparat zu gelangen. Anstatt dessen musste also die Synthese so gestaltet werden, dass direkt ein hinreichend grobkristallinisches Material erhalten wurde. Zunächst wurde dann untersucht, welchen Einfluss eine Verdünnung der angewandten $CaCl_2$- und K_2CO_3-Lösungen auf die halbe Konzentration hatte. Es konnte kein Unterschied konstatiert werden. Offenbar ist es die starke Übersättigung um den fallenden Tropfen, welche die Bildung immer neuer Kristallkeime mit sich führt, und diese Übersättigung wird nicht wesentlich vermindert, ehe die Konzentration der Lösungen so weit herabgesetzt wird, dass sie etwa von derselben Grössenordnung ist wie die der gesättigten Calciumkarbonatlösung, was aus praktischen Gründen nicht möglich war. Logisch ergeben sich dann zwei Möglichkeiten, nämlich die Konzentration der gesättigten Lösung zu erhöhen oder das Zusammenbringen von Calcium- und Karbonationen in anderer Weise als durch Vermischen zweier Lösungen zu bewirken. Beide Wege führten zur Herstellung eines mehr grobkristallinischen Aragonits, aber da ich auf dem zweiten Wege zu den besten Resultaten gelangt bin, will ich ihn zuerst beschreiben.

---

[1]) Dies ist wohl übrigens auch der Grund, weshalb bei sehr schwer löslichen Körpern Löslichkeitserhöhungen von bis zu 200% beobachtet worden sind, (bei HgO, Hulett, loc. cit. S. 402), während Ostwald, (loc. cit.), bei einigen leichter löslichen Salzen trotz einer speziell eingerichteten, mechanisch zerkleinernden Rührung Erhöhungen von nur $^1/_2$ bis 3% erreichen konnte.

[2]) Loc. cit. S. 394.

L. Bourgeois[1]) hat sich, um schwerlösliche Karbonate in kristallinischer Form herzustellen, der Methode bedient, eine Lösung von Harnstoff und einem Salze des betreffenden Metalls im verschlossenen Rohr einige Stunden zu Temperaturen bis zu 140° zu erhitzen. [Bourgeois hat später gefunden[2]), dass die Methode früher gelegentlich von Bunsen benutzt worden ist[3])]. Bei dieser Temperatur wird nämlich der Harnstoff durch Hydrolyse in Ammoniumkarbonat übergeführt. Hier werden also die Karbonationen in der Metallsalzlösung selbst gebildet und die Mischung zweier Lösungen und die dabei entstehenden lokalen Übersättigungen werden vermieden. In der Tat hat auch Bourgeois mit einer verdünnten Calciumchloridlösung auf diesem Wege ein Präparat erhalten, das aus Calcitrhomboedern und langen Aragonitprismen bestand. Er hat also durchaus keinen reinen Aragonit erhalten, aber es schien mir wohl möglich, dass man durch passende Wahl der Versuchsbedingungen zu diesem Resultat gelangen könnte. Wie gesagt ist für die Aragonitbildung ein höherer Grad von Übersättigung nötig, und eine nähere Betrachtung des in Frage kommenden Reaktionsgleichgewichtes zeigt, dass diese Bedingung nur durch besondere Vorsichtsmassregeln eingehalten wird. Je mehr die Reaktion vorschreitet und damit die Bildung von Ammoniumchlorid, desto mehr steigt nämlich die Löslichkeit des Calciumkarbonats, und in demselben Masse werden die Bedingungen für eine grosse Übersättigung ungünstiger. Wie bei der Besprechung der Versuche von Warynski und Kouropatwinska näher erörtert werden wird, wirken Ammoniumchloridlösungen, infolge ihrer von der Hydrolyse herrührenden sauren Reaktion, ziemlich stark auflösend auf das Karbonat. Diese Verfasser fanden z. B. für Aragonit bei 60° in 1 norm. NH_4Cl eine Löslichkeit von 1 g pro Liter, und da die Hydrolyse mit der Temperatur sehr stark ansteigt, muss die Löslichkeit bei 140° beträchtlich sein. Es ist deshalb notwendig, die Löslichkeit während des späteren Teiles des Prozesses so weit wie möglich herabzudrücken. Dies kann teils dadurch geschehen, dass man einen ziemlich grossen Überschuss an Calciumchlorid nimmt, teils dadurch, dass man bei Gegenwart von Kohlensäure und Ammoniak arbeitet. Diese werden nämlich bei der Auflösung gebildet, die Zusätze drücken also die Löslichkeit herab.

Es gelang nun in der Tat, auf diese Weise ein, wenn auch nicht

---

[1]) Compt. rend. **103**, 1088, (1886).
[2]) Bull. Soc. Min. **17**, 79 (1894).
[3]) Lieb. Ann. **65**, 71 (1847).

ganz calcitfreies so doch für Löslichkeitsbestimmungen brauchbares Präparat zu erhalten.

Für meine Versuche habe ich Rohre aus Jenaer Geräteglas angewandt. Während der Erhitzung waren sie in mit Alkohol oder Äther beschickten Stahlrohren eingeschlossen. Die benutzten Präparate waren Kahlbaums kristallisiertes Calciumchlorid „Zur Analyse“ und Mercks „Urea puriss. cryst.“.

Die besten Resultate wurden mit einmolarer Lösung und CO_2-Zusatz erhalten. Für diesen Zweck wurde einfach vor dem Versuch ein Kohlensäurestrom eine Weile durch die Lösung geleitet. Die Harnstoffmenge war im allgemeinen etwa 80% der berechneten, weshalb die Lösung noch nach vollständig vollendeter Hydrolyse 0·2-molar in bezug auf Calciumchlorid blieb. Die Erhitzung dauerte $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden, wobei eine Temperatur von etwa 135° möglichst genau eingehalten wurde. War der Versuch gelungen, so bestand das erhaltene Präparat aus wohlausgebildeten Aragonitnadeln mit, nach der Anzahl gerechnet, 0·3—0·5% Calcitrhomboedern gemischt. Der Aragonit lag immer in zwei distinkt verschiedenen Typen von Nadeln vor, die sich aber hauptsächlich nur in ihrer Grösse unterschieden. Die Hauptmasse bestand aus Nadeln von sehr gleichmässiger Grösse. Die Länge betrug etwa 40—70 μ, die Breite etwa 4—7 μ. Daneben fanden sich aber immer in wechselnder Menge Nadeln, deren Breite 15—20 μ betrug und die eine Länge von mehreren Millimetern erreichen konnten. Im Gegensatz zu den kleineren Nadeln waren sie manchmal verzweigt und oft gebogen. Die Calcitkristalle schliesslich waren von wechselnder Grösse. Die Länge der Rhomboederkanten wechselte etwa zwischen 10 und 60 μ. Die beiden Typen von Aragonitkristallen müssen offenbar unter verschiedenen Bedingungen gebildet worden sein. Ich stelle mir die Sache so vor: Die Aragonitnadeln werden in der Flüssigkeit gebildet, wachsen allmählich und sinken zu Boden. Hier werden sie bald von anderen Kristallen überdeckt und ihr Wachstum ist praktisch zu Ende. Ihre gleichmässige Grösse ist also leicht zu verstehen. Früher oder später kommt aber immer ein Augenblick, wenn zufolge der Abnahme der Konzentration und Zunahme der Löslichkeit die Übersättigung so weit gesunken ist, dass nur noch sehr wenige neue Kristallkeime gebildet werden, wonach also die zu oberst liegenden Nadeln unbehindert weiter wachsen können. Offenbar kommt dieser Punkt desto früher und ist die danach ausgefällte Karbonatmenge desto grösser, je grösser die Löslichkeit ist. Es ist deshalb leicht zu erklären, dass ein gewisser Parallelismus zwischen der Menge der grossen

Aragonitkristalle und der Calcitmenge konstatiert werden konnte. Teilweise schien aber die Bildung von Calcit ganz unabhängig von allen früher genannten Bedingungen vor sich zu gehen. Es zeigte sich nämlich, dass bei meinen sämtlichen 40 Versuchen, ausgeführt unter den verschiedensten Bedingungen, die Wände der Rohre mit Calcitrhomboedern dicht besetzt waren, und dies auch wenn der Versuch sonst sehr gelungen war. Wahrscheinlich ist wohl der Grund hierfür, dass Unebenheiten in den Glaswänden als Kristallisationskeime wirken, und dass hierbei die hexagonale Form vor der rhombischen bevorzugt wird. Jedenfalls war aber diese Calcitbildung auf den Wänden ein so durchgehendes Phänomen, dass die Herstellung eines ganz calcitfreien Präparates auf diesem Wege unmöglich erscheinen musste.

Wie gesagt, wurden nach der eben beschriebenen Methode die besten Resultate erhalten. Sehr zuverlässig war sie aber nicht, ziemlich oft zeigte das Präparat ohne sichtbaren Grund einen beträchtlichen Calcitgehalt und musste verworfen werden. Manchmal zeigten sich dann auch die kleineren Aragonitnadeln mehr oder weniger stark angefressen — die des grösseren Typus schienen widerstandsfähiger zu sein — was darauf deutete, dass die Erhitzung zu lange gedauert hatte. Was die Menge der Kohlensäure betrifft, so schien es gleichgültig zu sein, ob die Durchleitung 1 oder 12 Stunden gedauert hatte. Dass jedoch ihre Anwesenheit nützlich war, zeigten die Versuche ohne irgendwelche Zusätze, die durchgehend ein schlechteres Resultat ergaben. Eine Verdünnung der Lösung auf 0·2 Mol. führte zu unbrauchbaren Präparaten, während mit 2-molarer Lösung bei unverändertem Calcitgehalt etwas kleinere Aragonitnadeln erhalten wurden (etwa $3 \times 30\,\mu$). Ausserdem bildete sich dann ein feines Pulver.

Unter Zusatz von kohlensäurefreiem Ammoniak anstatt Kohlensäure wurden Präparate erhalten, die ein ziemlich verschiedenes Aussehen zeigten. Die Aragonitnadeln waren im allgemeinen nicht mehr einfach und gerade, sondern stark gekrümmt und verzweigt. Ausserdem lagen aber auch sechsseitige, wohl ausgebildete Sternchen vor mit einem zwischen 10 und 60 μ wechselnden Diameter, daneben auch manchmal blattähnliche Gebilde, die mehrere 100 μ lang und breit werden konnten. Der Calcitprozent war etwa derselbe wie bei Anwendung von Kohlensäure. Die Methode schien also weniger geeignet zu sein.

Es gelang also nicht nach der Harnstoffmethode einen vollständig calcitfreien Aragonit zu erhalten, aber da der Calcitgehalt sehr gering war, und das Präparat genug grobkristallinisch zu sein schien, um den normalen Wert der Löslichkeit erwarten zu lassen, so musste es, in

Anbetracht der Schwierigkeit der Aufgabe, als ziemlich gelungen betrachtet werden.

Die Analyse eines gut ausgewaschenen Präparates gab folgende Resultate: $Cl < 0{\cdot}03\,\%$, NH_3 unmessbar klein, Harnstoff $0{\cdot}06\,\%$. Für die Harnstoffbestimmung wurde das Präparat mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden bis 140° erhitzt, der gebildete Ammoniak nach Zusatz von Lauge überdestilliert und mittels Nesslers Reagenz kolorimetrisch bestimmt. Eine Kontrollprobe mit einer bekannten Harnstoffmenge zeigte die Richtigkeit der Methode.

Im Folgenden wird ein nach der Harnstoffmethode hergestellter Aragonit mit *B*-Aragonit bezeichnet. Nur wenn sein Calcitgehalt kleiner als 1 % war, nach der Anzahl gerechnet, wurde er für Löslichkeitsbestimmungen benutzt. Ein mit K_2CO_3 hergestellter Aragonit wird mit *K* bezeichnet.

Noch eine Methode wurde versucht, um grobkristallinischen Aragonit herzustellen, und zwar nach dem Prinzip, der bei der Vermischung von Lösungen auftretenden Übersättigung durch Erhöhung der Löslichkeit entgegenzuwirken. Dies wurde einfach dadurch erreicht, dass bei der zuerst beschriebenen Methode das Kaliumkarbonat durch Ammoniumkarbonat ersetzt wurde. So wurden zuerst stark calcithaltige Präparate erhalten. Wenn indessen die 0·2 norm. Lösung auch 0·1 norm. inbezug auf Ammoniak gemacht wurde, konnte diese bis unter $0{\cdot}5\,\%$ herabgedrückt werden. Die Fällung hatte einen ganz anderen Charakter als bei Anwendung von K_2CO_3. Das Ganze sass auf den Wänden des Bechers und auf dem Rührer fest und bestand aus millimetergrossen halbkugelförmigen Zusammenflockungen von wohl ausgebildeten Aragonitnadeln. Die einzelnen Nadeln waren etwa 10 μ breit und 200 μ lang. Kleinere Kristalle (bis $2 \times 20\ \mu$) waren auch darunter aber nur sehr wenige, dagegen nicht selten eine Art dünner, runder, unregelmässig ausgebildeter Tafeln von anscheinend sechszähliger Symmetrie. Diameter bis 140 μ. — So hergestellter Aragonit wird mit *C* bezeichnet.

Auch zur Herstellung grobkristallinischen Calcits wurden verschiedene Methoden benutzt. Die einzige, welche sich als für meine Zwecke geeignet erwies, war die folgende.

Verschiedene Calcit- und Aragonitpräparate wurden vermischt und mit 1 norm. Salmiaklösung in einem zugeschmolzenen Rohr aus Jenaglas erhitzt. Eine ziemlich hohe Temperatur und lange Erhitzungsdauer zeigten sich als notwendig, um den Aragonit vollständig in Calcit zu überführen. Nach 12 Stunden bei 225° blieben jedoch nur

einzelne Aragonitnadeln zurück. Die Calcitrhomboeder hatten dann eine Kantenlänge zwischen 10 und 100 μ, im Mittel etwa 40 μ. Es leuchtet ein, dass die Durchmischung mit Aragonit hier sehr nützlich ist, indem dadurch der gewünschte Normalzustand mit weit grösserer Annäherung erreicht werden muss, als in derselben Zeit durch einfache Umkristallisation möglich wäre. Denn die Umwandlung von Aragonit in Calcit geschieht hier nicht spontan, sondern durch Auflösung und Ausfällung. — Dieser Calcit sei mit *B*-Calcit bezeichnet.

Bei den nun zu beschreibenden Löslichkeitsbestimmungen an dem neuen Versuchsmaterial wurde immer mehr die Methode befolgt, die Titrationen zum grossen Teil durch Messungen des elektrischen Leitvermögens zu ersetzen. Dies geschah nicht nur, weil es sich zeigte, dass diese Messungen sich ebenso genau und viel schneller ausführen liessen, und weil aus den gewonnenen Zahlen mit der gewünschten Genauigkeit die Konzentration berechnet werden konnte, sondern auch weil es ein theoretisches Interesse hatte, die Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen zu kennen. Es ist nämlich eigentlich die Konzentration des dissoziierten Teiles des Calciumbikarbonats, die gesucht wird[1]), und diese ist nach der Dissoziationstheorie der spez. Leitfähigkeit proportional.

Es wird daher zweckmässig sein, zuerst etwas über die Werte zu sagen, welche im Laufe der Untersuchung für die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° gefunden wurden. Diese finden sich in Tabelle 2 verzeichnet. Nur Messungen, die an sicher reinen Lösungen ausgeführt wurden, sind mitgenommen. Sie decken das ganze Konzentrationsintervall, das hier von Belang ist. Die unter $\lambda_{ber.}$ verzeichneten Werte sind nach der Formel:

$$\lambda = 110{\cdot}92 - \frac{108{\cdot}30}{V^{1/2}}$$

berechnet worden. Sie wurde in der folgenden Weise gefunden. Das spez. Leitvermögen von Calciumbikarbonatlösungen ist früher von J. Kendall gemessen worden[2]). Wie Tabelle 3 zeigt, lassen sich seine Messungen über das ganze Konzentrationsintervall gut durch eine Formel des Kohlrauschschen Typus darstellen, nämlich

$$\lambda = 110{\cdot}27 - \frac{107{\cdot}67}{V^{1/2}}.$$

Auf meine Messungen angewandt gibt die Formel aber Werte, die

[1]) Siehe Seite 182.

[2]) Phil. Mag. **23**, 958 (1912) und Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1480 (1916).

im Mittel um 0·59% zu niedrig sind. Diese Differenz beruht teilweise auf der Tatsache, dass ich die Verdünnung nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 25° gemessen oder auf diese Temperatur umgerechnet habe, weshalb die wirkliche Differenz nur 0·4% ist. In Anbetracht der Tatsache, dass Fehler bei der Titerstellung der Lösungen und bei

Tabelle 2.

Äquivalentleitfähigkeiten von Calciumbikarbonatlösungen bei 25°.

Verdünnung in Liter	$\lambda_{obs.}$	$\lambda_{ber.}$
35·02	77·73	77·81
37·23	78·42	78·48
40·05	79·20	79·26
46·99	80·97	80·91
47·06	80·92	80·92
48·04	81·15	81·13
48·23	81·27	81·17
50·25	81·60	81·57
50·81	81·67	81·68
52·32	81·94	81·96
52·33	81·99	81·96
52·35	81·72	81·96
52·63	82·12	82·02
60·34	83·28	83·31
64·79	84·12	83·96

Tabelle 3.

Äquivalentleitfähigkeiten von Calciumbikarbonatlösungen bei 25° nach J. Kendall.

Verdünnung in Liter	$\lambda_{obs.}$		$\lambda_{ber.}$
	1. Serie	2. Serie	
50	81·0	—	81·04
64	83·5	83·3	83·35
128	88·9	88·8	88·90
256	93·3	93·4	93·31
512	96·6	96·7	96·81
1024	99·6	99·6	99·59
2048	102·2	102·0	101·79

der Bestimmung der Kapazität der Leitfähigkeitsgefässe hier eintreten, muss wohl die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden. Aus denselben Gründen wird es am richtigsten sein, wenn es gilt, für meine Messungen eine Interpolationsformel zu finden, beide Konstanten in der obigen Formel mit dem Faktor 1·0059 zu multiplizieren. So gelangt man zu der früher angeführten Formel. — Es muss betont

werden, dass die oben gefundene Differenz von 0·4% nicht eine entsprechende Unsicherheit im Resultat meiner Löslichkeitsbestimmungen bedeutet, wenn nur für die Umrechnung der Leitfähigkeitszahlen die von mir gefundenen Werte der Äquivalentleitfähigkeit benutzt werden.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen an dem neuen Versuchsmaterial wurde das Karbonat nicht mit reinem Wasser zusammengebracht, sondern mit einer besonders hergestellten Bikarbonatslösung, deren Konzentration so gewählt war, dass die Lösung von Anfang an übersättigt oder schwach ungesättigt war, dies damit nicht die Korngrösse durch Auflösen wesentlich vermindert werde. Die Lösungen wurden in Kolben der früher beschriebenen Art bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur hergestellt. Das Ausgangsmaterial war Leitfähigkeitswasser und im allgemeinen *K*-Aragonit, manchmal aber auch *B*-Aragonit oder Islandspat. Wenn das Material zum erstenmal für den Zweck angewandt wurde, wurde zur Kontrolle der Reinheit der Lösung immer das Äquivalentleitvermögen bestimmt.

In den folgenden Tabellen ist die spez. Leitfähigkeit ($\varkappa$) in reziproken Ohms mal 10^{-6} zusammen mit der Zeit in Stunden angeführt, die bis zur Entnahme der betreffenden Probe verflossen war. Hierbei wurde natürlich nicht die Zeit mitgerechnet, während deren die Kohlensäuredurchleitung zwecks Entnahme von Proben unterbrochen gewesen war.

Versuche bei 25°.

Calcit.

1. Islandspat (Fig. 1).

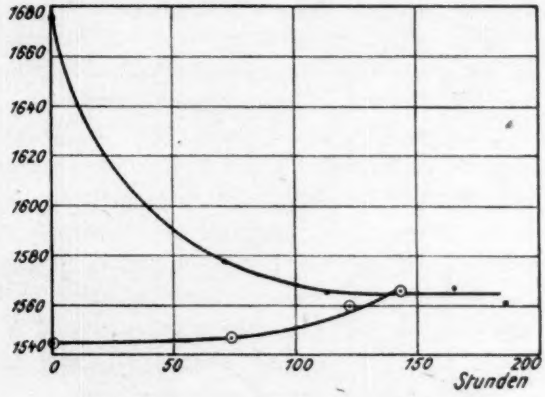
10 g reinsten Islandspats wurden in einem Achatmörser durch Zerdrücken grob gepulvert und solange durch Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser behandelt, dass nur noch Kristallsplitter von der Grössenordnung 10 μ oder grösser zurückblieben. Der Versuch wurde in einem Kolben des konischen Typus ausgeführt, wobei es sich zeigte, dass der Gasstrom die Partikel nicht in der Flüssigkeit schwebend erhalten konnte, sondern jede Gasblase nur eine geringe Menge emporschleuderte, die dann gleich wieder zu Boden sank. Die Auflösungsgeschwindigkeit war deshalb gering.

Zeit	0	70	112	165	186
$\varkappa$	1676	1578	1566	1567	1561

Gleichzeitig mit den beiden letzten Messungen wurden auch Titrierungen ausgeführt. Sie ergaben eine Normalität (n) von 0·01911

und 0·01910. Wasser wurde zugesetzt zu einem berechneten Leitvermögen von **1545**, worauf der Versuch fortgesetzt wurde.

Zeit	0	74	122	143
$\varkappa$	1545	1547	1560	1566
n	—	—	0·01900	0·01911



● = Erste Serie. ⊙ = Zweite Serie.

Fig. 1.

Da also innerhalb der Fehlergrenzen derselbe Wert von beiden Seiten erreicht war, wurde der Versuch abgebrochen und vorläufig die Zahlen $\varkappa = 1566 \cdot 10^{-6}$ und $n = 0{\cdot}01911$ als die Gleichgewichtswerte angesehen. Es musste aber auffallen, dass die Form der unteren Kurve etwas sonderbar ist, da sie sich nicht dem Gleichgewichtswerte asymptotisch nähert, sondern umgekehrt gekrümmt ist. Bei erneuter mikroskopischer Untersuchung zeigte es sich, dass das Präparat nunmehr auch sehr kleine Partikel von unter 1 μ enthielt, deren Bildung also der Rührung zugeschrieben werden musste.

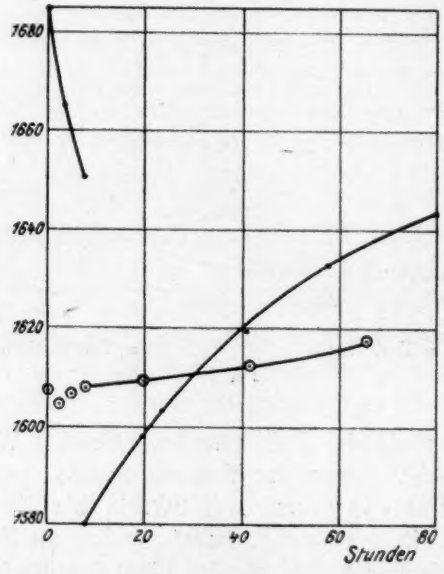
2. *B*-Calcit (Fig. 2).

Das Präparat bestand aus Rhomboedern und Aggregaten von Rhomboedern, worin die einzelnen Kristalle eine Kantenlänge zwischen 10 und 100 μ hatten. Die Menge war etwa 10 g und die Versuchsanordnung wie früher. Gegenüber der Rührung verhielt sich das Präparat wie das vorige.

Zeit	0	3·5	7·5
$\varkappa$	1685·0	1665·3	1650·6

Da es offenbar mehrere Tage dauern müsste, um mit dieser Geschwindigkeit von der vorhandenen grossen Übersättigung den Gleichgewichtswert, der ja jetzt angenähert bekannt war, zu erreichen, wurde die Lösung zu einer berechneten Leitfähigkeit von etwa 1580 verdünnt.

Zeit	7·5	19·5	23·5	41	57·5	80
$\varkappa$	1579·9	1597·6	1603·2	1619·4	1632·8	1643·5



● = Versuch Nr. 2. ⊙ = Versuch Nr. 3.

Fig. 2.

Der Versuch wurde abgebrochen, nachdem aber zuerst auch eine Titrierung ausgeführt war. Sie ergab $n = 0{\cdot}02010$, woraus $\lambda = 81{\cdot}75$, während die Formel 81·47 fordert. War die Lösung also nicht mehr ganz rein — wahrscheinlich hatte das Präparat adsorbiertes Ammoniumchlorid abgegeben — so reichte jedoch dies nicht, um den Verlauf der Kurven zu erklären. Denn während die drei Punkte der ersten Kurve auf einen Gleichgewichtswert in der Nähe von 1610 zu deuten scheinen, steigt die zweite Kurve weit über diese Zahl und nähert sich anscheinend einem Wert in der Nähe von 1660. Die Erklärung musste wieder in dem Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit gesucht werden. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass diesmal

die Bildung von feinen Partikeln noch stärker gewesen war, als im vorigen Versuch, aber ihre Anzahl schien doch nicht grösser zu sein, als einige Prozent der ganzen Kristallzahl. Dass sie dennoch die Löslichkeit so weit zu erhöhen vermochten, muss dem Umstand zugeschrieben werden, dass sie wegen ihrer geringen Masse im Gegensatz zu den grösseren Kristallen durch den Gasstrom in beständiger Bewegung in der Flüssigkeit gehalten wurden und deshalb ihr Einfluss auf das Gleichgewicht relativ vergrössert wurde. Demnach wäre die Form der Kurve so zu erklären: von Anfang an ist die Löslichkeit die normale, die Lösung also übersättigt, weshalb die Konzentration anfangs abnimmt. In dem Masse, wie der Versuch vorschreitet, steigt aber durch Bildung feiner Partikel die Löslichkeit, und der Endzustand muss dadurch charakterisiert sein, dass die Umkristallisation und die zerkleinernde Wirkung der Rührung sich gerade das Gleichgewicht halten. Wenn der natürliche Gang des vorliegenden Versuches nicht durch den Wasserzusatz gestört worden wäre, hätte die Kurve wahrscheinlich ein Minimum aufgewiesen. Dies zu konstatieren war der Zweck des nächsten Versuches.

3. *B*-Calcit (Fig. 2).

Das Material vom vorigen Versuch wurde durch Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser von den feinen Partikeln befreit und ein neuer Versuch damit ausgeführt.

Zeit	0	2·1	4·8	7·9	19·5	41·6	65·6
$\varkappa$	1607·4	1604·6	1606·5	1608·2	1609·4	1612·7	1617·4

Die anfängliche Abnahme ist so klein, dass sie eben ausserhalb der Versuchsfehler zu liegen scheint und auch darauf beruht haben kann, dass bei der Ingangsetzung des Versuches die Lösung vielleicht nicht ganz mit Kohlensäure gesättigt war. Jedenfalls ist aber die Form des späteren Teiles der Kurve gar nicht diejenige, welche eine normale Gleichgewichtseinstellung auszeichnen muss. Nach der gegebenen Erklärung des Phänomens ist es aber gerade zu erwarten, dass im Anfang, wo die Konzentration der Lösung noch nicht so weit gestiegen ist, dass die Umkristallisationsgeschwindigkeit erheblich ist, die Kurve beschleunigt ansteigen muss, denn, grob ausgedrückt, wächst die Anzahl der feinen Partikel proportional der Zeit und die davon aufgelöste Menge proportional der Anzahl und der Zeit. — Wie man sieht, ist das Ansteigen durch die Rührung in diesem Versuch nicht so stark wie im vorigen, was wahrscheinlich mit den durch die

Rührung allmählich hervorgerufenen mechanischen Veränderungen der Kristalle zusammenhängt, welche die zerkleinernde Wirkung derselben immer mehr herabsetzen. Dies kann auch erklären, dass im vorigen Versuch ein beschleunigtes Anwachsen nicht beobachtet wurde, indem das Phänomen überdeckt worden sein kann. Bei dem Versuch mit Islandspat (Nr. 1) zeigt aber die untere Kurve gerade einen solchen Verlauf. Es ist nach den zwei späteren Versuchen sehr wahrscheinlich, dass im ersten Versuch die erste Kurve gerade in einem Minimum abgebrochen wurde, und dass die zweite Kurve noch weiter gestiegen wäre, wenn der Versuch fortgesetzt worden wäre.

Es zeigte sich also die Notwendigkeit, nicht nur ein von Anfang an hinreichend grobkristallinisches Material anzuwenden, sondern auch zu verhindern, dass es durch die Rührung zerkleinert wurde. Dass bei Löslichkeitsbestimmungen ein solcher Effekt Fehler hervorrufen kann, wurde schon von Ostwald[1]) und Hulett[2]) gezeigt.

4. Islandspat (Fig. 3).

Dieser Versuch wurde in einem gewöhnlichen Jena-Erlenmeyerkolben von 500 ccm ausgeführt. Die Rührung wurde einfach dadurch hervorgebracht, dass die Spitze des Gaszuleitungsrohres umgebogen war und exzentrisch mündete. Mit einem Gasstrom von 25 ccm pro Minute wurde hierdurch erreicht, dass die Flüssigkeit in langsamer aber beständiger Bewegung gehalten wurde. Als die klare Lösung durch eine Suspension ersetzt wurde, war leicht zu sehen, dass diese Bewegung nicht wesentlich tiefer als bis zur Ebene der Röhrenspitze drang, weshalb diese so nahe am Boden wie möglich plaziert werden musste. Unter diesen Bedingungen aber wurde das Präparat durch einen anhaltenden Flüssigkeitsstrom überspült, dessen Geschwindigkeit etwa 1 cm pro Sekunde betrug. Die Rührung erfüllte ihren Zweck, aber konnte natürlich nicht sehr wirksam sein, weshalb es notwendig wurde, ziemlich viel Calcit zu nehmen. Da dennoch die Aussichten nicht sehr gross waren, innerhalb verfügbarer Zeit das Gleichgewicht wirklich zu erreichen, wurde versucht, die Bedingungen möglichst günstig für eine mathematische Extrapolation zum Gleichgewichtswert zu gestalten. Rührung und Flüssigkeitsvolumen wurden deshalb konstant gehalten. Die Stärke des Kohlensäurestromes wurde auf 25 ccm/Min. gehalten. Nur die Leitfähigkeit wurde gemessen, wobei die Probe,

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

womit das Leitfähigkeitsgefäss ausgespült wurde, in den Kolben zurückgegossen, und vor der Entnahme der endgültigen Probe der Gasstrom wieder ein paar Minuten eingeschaltet wurde. Die Pipette wurde vor dem Gebrauch durch einen Luftstrom getrocknet, das Widerstandsgefäss dagegen nur durch Aufbewahren in umgekehrter Stellung vollständig geleert. Die Benetzung kann nie mehr als 0·1 ccm betragen haben, während das Volumen der Lösung etwa 400 ccm ausmachte, weshalb durch die Ausspülung die Lösung höchstens um 0·025 % verdünnt wurde. Hierauf wurde keine Rücksicht genommen. Das Material war 40 g Islandspat, vorbehandelt wie in Versuch Nr. 1. Folgende vier Serien wurden mit derselben Lösung ausgeführt. Nach jedem Zusatz von Wasser oder stärkerer Bikarbonatlösung wurde nach Vermischung das Volumen immer auf seinen ursprünglichen Wert zurückgebracht.

Zeit	0	22·8	40·1	64	67·5	88·3
x	1602·2	1584·6	1577·8	1569·8	1568·5	1565·9

Zeit	0	18·3	46·8	69·5
x	1547·6	1548·6	1547·3	1547

Zeit	0	21·5	42·5	70	0	20	47
x	1515·5	1521·3	1525·8	1528·8	1539·4	1539·4	1539·4

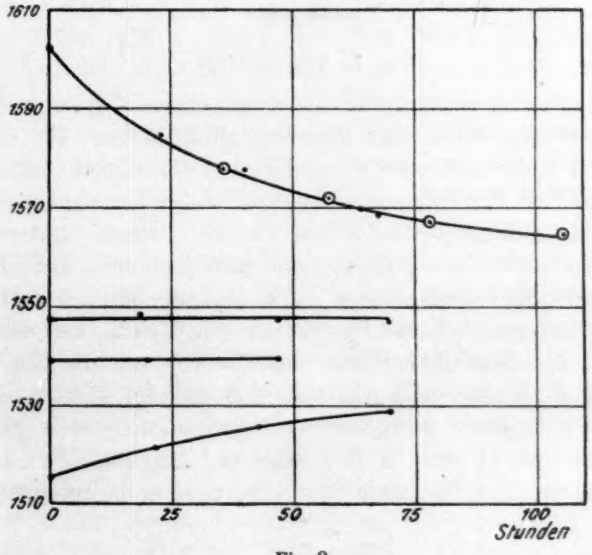


Fig. 3.

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, würde auch bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf mehrere hundert Stunden wahrscheinlich nicht derselbe Wert von beiden Seiten erreicht werden. Der Gleichgewichtswert scheint von einem ziemlich breiten Gebiete umgeben zu sein, wo die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null ist. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als zum Gleichgewichtswert zu extrapolieren. Die mathematische Form der Kurven herauszufinden, ist mir nicht gelungen[1]). Es ist aber wahrscheinlich, dass die Kurven um den Gleichgewichtswert symmetrisch verlaufen müssen, solange die Entfernung davon nicht allzu gross ist. Hier kann zwar die Frage entstehen, ob dies nicht eher für die Konzentrations- als für die Leitfähigkeitskurven gelten müsste. Teils ist es aber nicht sicher, dass es hier auf die Totalkonzentration und nicht auf die Ionenkonzentration ankommt, teils würde es auch das Resultat nicht wesentlich verändern. Die mit ⊙ bezeichneten Punkte sind die Werte der Serie 3, die unter der Annahme einer Verschiebung zwischen den Kurven von 36 Stunden um die Zahl 1546·7 transformiert sind. Wie ersichtlich, passen die Punkte ziemlich gut in die Kurve hinein. Als Gleichgewichtswert wird deshalb $1547 \cdot 10^{-6}$ anzunehmen sein, woraus man eine Normalität von 0·01884 berechnen kann. Die gesättigte Lösung enthält also 0·943 g Calciumkarbonat pro Liter.

Aragonit.

5. *B*-Aragonit.

Bei Benutzung eines Kolbens des konischen Typus verhielt sich dies Material gegenüber der Rührung ganz anders als der Calcit. Durch einen Kohlensäurestrom von der gewöhnlichen Stärke wurde der grössere Teil des Präparates dauernd in der Flüssigkeit schwebend gehalten. Eine Bildung von feinen Partikeln konnte unter dem Mikroskop nicht konstatiert werden, kann also jedenfalls nicht bedeutend gewesen sein. Man kann sich ja auch denken, dass der zerkleinernde Effekt der Rührung bei den Versuchen mit Calcit, wo das gesamte Präparat in der konischen Spitze des Kolbens um die Mündung des Rohres herum zusammengepackt war und deshalb beim Durchpressen des Gases die Kristalle aneinander reiben mussten, weit grösser gewesen sein muss als bei den Versuchen mit Aragonit, wo die Kristalle von den durch den Gasstrom hervorgerufenen Strömungen in der

[1]) Vgl. Seite 211.

Flüssigkeit umhergeführt wurden und nur zufällig mit anderen Kristallen oder den Wänden zusammenstiessen. Für das Resultat der Löslichkeitsbestimmung ist es aber noch wichtiger, dass die Umstände, die beim Calcit bewirkten, dass die kleinsten Partikel einen relativ grösseren Einfluss auf das Resultat ausübten, hier wegfallen. Man scheint also mit gutem Grunde annehmen zu können, dass bei dem *B*-Aragonit die Resultate nicht merkbar von der Rührung beeinflusst gewesen sind. Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache, dass eine ähnliche Gleichgewichtsverschiebung wie beim Calcit nie beobachtet wurde. Natürlich wäre es aber vorzuziehen gewesen, die Bestimmungen an den beiden Modifikationen mit ganz derselben Versuchsanordnung auszuführen. Meine schwach calcithaltigen Präparate waren aber zu instabil, um zu so langwierigen Versuchen benutzt werden zu können, und ausserdem wäre es auf grosse Schwierigkeiten gestossen, die erforderlichen grossen Mengen davon herzustellen. Bei der angewandten Methode, welche die Versuchszeit stark verkürzte, spielte dagegen der kleine Calcitgehalt keine merkbare Rolle, was teils aus der Konstanz der erhaltenen Resultate hervorgeht, teils aus der Tatsache, dass ein Anwachsen der Calcitkristalle an Grösse oder Zahl während des Versuches unter dem Mikroskop nicht konstatiert werden konnte.

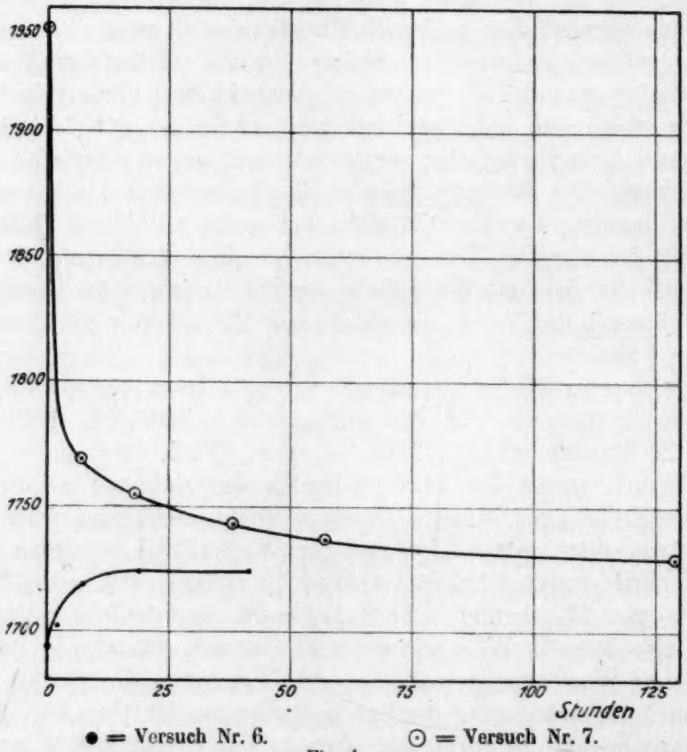
Die angewandte Substanzmenge war im allgemeinen etwa 5 g. Bei dem ersten Versuch war die anfängliche Leitfähigkeit $1749 \cdot 10^{-6}$. Nach 22 Stunden wurde 1722·5 erhalten. Nach 26 Stunden wurde der Versuch wegen der starken Barometervariationen abgebrochen und der Kolben, mit einem Gummipfropfen verschlossen, über Nacht im Thermostaten gelassen, worauf der Wert 1719·6 abgelesen wurde. Der Versuch wurde wieder in Gang gesetzt und nach zehnstündiger Durchleitung 1723·1 und 0·02128 bestimmt, innerhalb der Versuchsfehler also derselbe Wert wie nach 22 Stunden. Es wurde stets ein niedrigerer Wert der Konzentration erhalten, wenn die Analyse einige Zeit nach der Abbrechung der Durchleitung ausgeführt wurde. Es war ja natürlich nicht zu vermeiden, dass in dem Augenblick, wenn nach dem Abbrechen der Durchleitung die Pfropfen ausgetauscht wurden, etwas Kohlensäure aus dem Kolben hinaustrat und durch Luft ersetzt wurde. Das hierauffolgende Entweichen von etwas Kohlensäure aus der Lösung hätte nun sicher nur eine äusserst langsame Konzentrationsabnahme zur Folge gehabt, wenn nicht immer die Oberfläche von einer Schicht von Aragonitnadeln bedeckt gewesen wäre, die als Kristallisationskeime wirkten. Denn eine übersättigte Lösung ist sonst

bemerkenswert stabil, wie schon früher hervorgehoben wurde (S. 187). Es wurden im folgenden deshalb die Proben immer gleich nach dem Absitzen entnommen.

Als ersten Wert bekommt man also $1723 \cdot 10^{-6}$. Wie ersichtlich, war er von beiden Seiten erreicht.

6. *B*-Aragonit (Fig. 4).

Zeit	0	2	4·3	7·6	19·1	41·2
$\varkappa$	1694	1702·2	1713·3	1718·5	1723·8	1723·7



● = Versuch Nr. 6. ⊙ = Versuch Nr. 7.

Fig. 4.

Der Wert ist innerhalb der Fehlergrenzen mit dem früher erhaltenen identisch. In Anbetracht der Tatsache, dass das Resultat der Titrierung im vorigen Experiment in spez. Leitvermögen umgerechnet 1721·9 entspricht, wird wohl der sicherste Mittelwert $1723 \cdot 10^{-6}$ sein. Dies entspricht einer Normalität von 0·02130 oder 1·066 g $CaCO_3$ pro Liter.

Die Versuche 5 und 6 waren mit besonders reinem Material ausgeführt. Es war nun aber von einem gewissen Interesse, auch mit weniger gutem Material Versuche auszuführen.

7. *B*-Aragonit (Fig. 4).

Nachdem das Material von Versuch Nr. 5 drei Wochen unter der Lösung gestanden hatte, wurde es mikroskopisch untersucht. Die Calcitrhomboeder hatten erheblich an Grösse zugenommen, während ihre Zahl unverändert erschien. Die kleinen Aragonitnadeln waren deutlich angefressen. Mit einer neuen Lösung wurde folgende Serie gemessen:

Zeit	0	6·8	18	38	57	129
$\varkappa$	1942	1768·2	1755·1	1742·8	1736·8	1728·3

Der Verlauf ist jetzt ein anderer als in den zwei letzten Versuchen. In jenen war schon nach 24 Stunden das Gleichgewicht erreicht. Auch in diesem ist der Abfall während der ersten Stunden sehr stark, der Rest des Prozesses verläuft dagegen so langsam, dass offenbar noch nach 129 Stunden ein Gleichgewicht nicht erreicht war. Die Deutung kann wohl keine andere sein, als dass sich zwei Prozesse abspielen: eine schnell verlaufende Einstellung des Lösungsgleichgewichtes und eine langsame Umkristallisation. Zwar enthielt das Material auch diesmal keine merkbaren Mengen von kleinen Partikeln, aber auch angefressene Teile grösserer Kristalle müssen eine höhere Löslichkeit zeigen, da es nach der Theorie die Krümmung ist, auf die es ankommt. Auch nach dem Versuch zeigten sich die Nadeln angefressen, ob weniger als zuvor, konnte nicht sicher konstatiert werden. Die Calcitmenge war nicht merkbar verändert.

8. *K*-Aragonit.

Das Material war ausgewaschen aber sonst nicht vorbehandelt. Ausgangsleitvermögen etwa $13 \cdot 10^{-4}$.

Zeit	1	3·3	7·1	20·1	24	48·5
$\varkappa$	1660	1702·2	1732·0	1739·6	1739·6	1739·4

Der Wert ist etwa 1% höher als der mit *B*-Aragonit erhaltene. Ein Vorversuch mit *K*-Aragonit, der durch Dekantieren so weit wie möglich von den feinsten Partikeln befreit worden war, hatte den Wert $1733 \cdot 10^{-6}$ geliefert.

9. *C*-Aragonit.

Das Material verhielt sich wegen der Zusammenflockung der Rührung gegenüber ganz wie der Calcit in den Versuchen 1, 2 und 3.

Zeit	0	4·5	23	43·5
x	1737·6	1736·3	1741·4	1744·5

Die Kurve ist der in Versuch Nr. 3 erhaltenen analog und kann in derselben Weise gedeutet werden.

Versuche bei 9°.

Calcit.

10. Islandspat (Fig. 5).

Der Versuch wurde wie Nr. 4 ausgeführt und mit demselben Material. Folgende sieben Serien wurden gemessen, die ersten vier mit einer Lösung, welche sukzessiv verdünnt wurde, die drei letzten mit einer anderen. Die erstere war aus *B*-Aragonit hergestellt, die letztere aus Islandspat.

Zeit	0	16·8	40·5	62·8	0	20	48	73
x	1463·7	1456·4	1451·3	1448·7	1393·1	1393·1	1393·1	1393·1

Zeit	0	13	46·5	87	0	20·8	49·5	68·5
x	1339·1	1341·1	1341·6	1342·9	1320·3	1322·0	1323·1	1322·9

Zeit	0	20	45·5	0	14	37
x	1429·5	1427·7	1426·4	1375·3	1376·1	1376·4

Zeit	0	18	42	70·5	116·5	209
x	1319·3	1323·5	1325·4	1325·7	1327·8	1330·1

Dieser Versuch zeigt, verglichen mit Nr. 4, eine so ausserordentliche Verlangsamung der Reaktion, dass sie kaum durch die niedrigere Temperatur allein erklärt werden kann (vgl. S. 208).

Das Gleichgewicht scheint bei etwa $139 \cdot 10^{-5}$ zu liegen. Der Wert ist jedoch um einige Prozent unsicher. Für das Verhältnis der Leitfähigkeit einer Lösung bei 25° und bei 9° wurde als Mittel von mehreren gut übereinstimmenden Messungen der Wert 1·473(6) gefunden. Er schien innerhalb des in Frage kommenden Intervalls von der Konzentration unabhängig zu sein. Daraus berechnet sich mit Hilfe der Formel für die Äquivalentfähigkeit die Sättigungskonzentration zu 0·0260 norm. = 1·30 g pro Liter.

Aragonit.

11. *B*-Aragonit (Fig. 6).

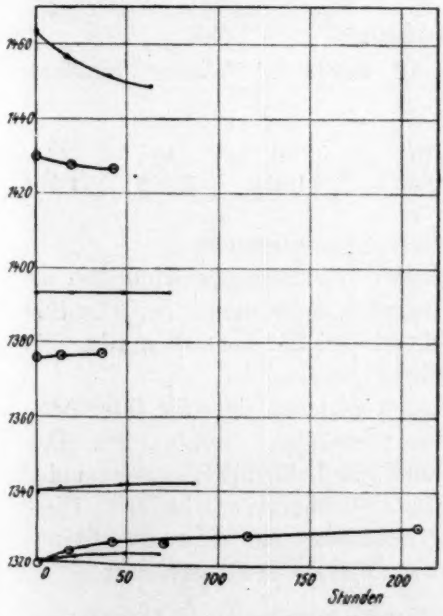
Zeit	0	4	20·5	44·8	67·5	88·5
$\varkappa$	1593·0	1584·8	1576·1	1573·2	1571·0	1570·4

Zeit	0	3·5	16	0	17·3	39	62
$\varkappa$	1506·8	1507·1	1507·1	1437·3	1488·7	1495·9	1497·7

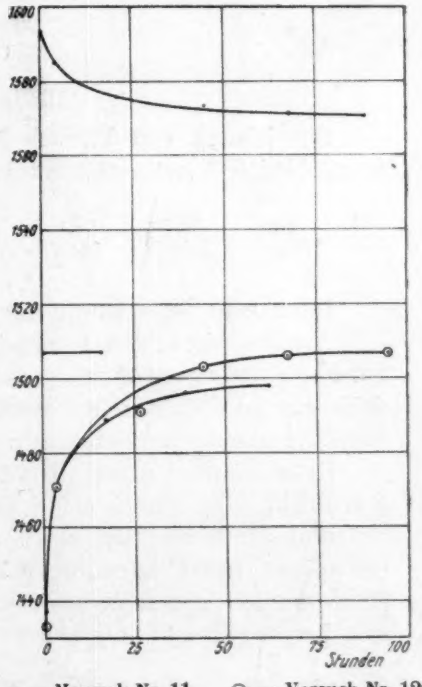
Die Lösung war aus *B*-Aragonit hergestellt. Zur Kontrolle wurde der Versuch mit anderem Material und mit einer aus Islandspat hergestellten Lösung wiederholt.

12. *B*-Aragonit (Fig. 6).

Zeit	0	3·3	27	44·5	67·5	94·8
$\varkappa$	1433·0	1470·5	1491·0[1]	1502·9	1505·8	1506·3



● = Erste Lösung. ⊙ = Zweite Lösung.
Fig. 5.



● = Versuch Nr. 11. ⊙ = Versuch Nr. 12.
Fig. 6.

[1]) Der Druck aus Versehen wesentlich zu niedrig.

Der Druckregulator wurde ausgeschaltet, wodurch der Druck 37 mm zu niedrig wurde. Bei 112 Stunden wurde wieder der Wert 1506·3 beobachtet, was beweist, dass auch diese Kurve kein reversibles Gleichgewicht anzeigt.

Ich will mich vorläufig nicht näher bei diesen Resultaten aufhalten, nur bemerken, dass es offenbar ein Oberflächenphänomen sein muss, welches den sonderbaren Verlauf der Kurven bedingt. Unter solchen Verhältnissen ist es natürlich nicht möglich a priori zu sagen, wie die Kurven im Verhältnis zum Gleichgewichtswert verlaufen müssen. Sie scheinen aber in Versuch Nr. 11 um die Linie $x = 1534 \cdot 10^{-6}$ symmetrisch zu liegen, weshalb dies wohl vorläufig als der wahrscheinlichste Wert angenommen werden muss. Er entspricht einer Normalität = 0·02913 oder einer Konzentration von 1·458 g $CaCO_3$ pro Liter.

Versuche bei 35°.

Calcit.

13. Islandspat.

Die Lösung von Versuch Nr. 12 wurde mit Wasser verdünnt, worauf bei 35° fortgesetzt wurde.

Zeit	0	16·3	39	60	0	16	40·5
x	1611·1	1614·0	1613·7	1613·5	1681·8	1678·3	1677·1

Die zweite Serie wurde mit neuer Lösung gemessen.

Anstatt, wie erwartet, eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit als bei 25° anzuzeigen, ähneln diese Resultate sehr denen bei 9°. Und doch war es eben dasselbe Material, das bei 25° benutzt wurde. Die Substanz musste sich offenbar verändert haben.

Es wurde nun zuerst die Annahme gemacht, dass die Oberfläche der Kristalle in irgend einer Weise verunreinigt worden sei. Das Präparat wurde zweimal nacheinander mit Leitfähigkeitswasser unter Durchleiten von Kohlensäure bei Zimmertemperatur behandelt. Hierdurch wurden insgesamt etwa 0·6 g aufgelöst. Mit einer aus Islandspat hergestellten Lösung wurde dann folgende Serie gemessen.

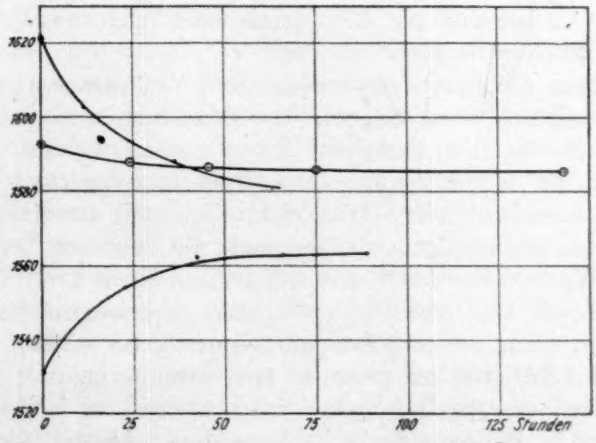
Zeit	0	12·7	17	36	65
x	1672·6	1668·0	1667·4	1665·5	1663·1

Der Unterschied ist kaum merkbar.

14. Islandspat (Fig. 7).

Es wurde nun ein Versuch mit 60 g neuem Islandspat ausgeführt, von derselben ausgezeichneten Beschaffenheit wie der frühere und in ganz derselben Weise vorbehandelt. Die Lösung war aus Islandspat hergestellt. Es wurde zuerst eine Serie von Übersättigung gemessen, darauf nach Verdünnung mit Wasser eine von Untersättigung. Der Kolben wurde dann aus dem Thermostaten herausgenommen und die Kohlensäuredurchleitung bei Zimmertemperatur fortgesetzt, bis die Konzentration so weit gestiegen war, dass die Lösung bei 35° zweckmässig übersättigt war, und dann eine neue Serie ausgeführt, wobei, wie gewöhnlich, die anfängliche Leitfähigkeit erst nach einigen Stunden bestimmt wurde.

Zeit	0	11·8	16	36·8	65·3
$\varkappa$	1621·2	1602·8	1594	1588·1	1580·8
Zeit	0	22·5	42·5	66	89
$\varkappa$	1530·4	1554·1	1561·9	1562·6	1563·2
Zeit	0	24	45·5	75·5	143
$\varkappa$	1592·9	1587·6	1586·3	1586·6	1584·9



● = Serien 1 und 2. ⊙ = Serie 3.

Fig. 7.

Ausser der Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eine ungeheuer viel grössere ist als im vorigen Versuch, fällt hier auf, dass die beiden obersten Kurven nicht zusammenfallen, obwohl in diesem Falle die beiden Serien sogar mit derselben Lösung ausgeführt wurden.

Während in der ersten Serie die Leitfähigkeit so weit wie bis 1581 abnahm und sich beim Abbrechen noch in deutlichem Sinken befand, wurde in der dritten Serie die Auskristallisation bei einer Leitfähigkeit von etwa 1586 abgebremst und in den letzten 100 Stunden ist die Abnahme kaum merkbar. Das Präparat ändert sich also mit der Zeit. Da diese von selbst verlaufende Veränderung nicht zu einer Erhöhung der Löslichkeit und somit der freien Energie führen kann, so bedeutet die Abbremsung der dritten Kurve nicht die Erreichung eines Gleichgewichtes, sondern nur eine Verzögerung der Reaktion, und offenbar müssen dann die anderen Kurven ähnlich gedeutet werden. Im Gegenteil muss man wohl theoretisch annehmen, dass der Prozess mit einer Verminderung der Löslichkeit verbunden ist, obwohl sie offenbar sehr klein gewesen sein muss, denn die Kurven scheinen keine Spur davon zu zeigen.

Praktisch ergibt sich nun zuerst, dass bei Berücksichtigung aller drei Kurven der Wert $1573 \cdot 10^{-6}$ als der wahrscheinlichste Gleichgewichtswert herauskommt. Für das Verhältnis der Leitfähigkeiten einer Lösung bei 35° und bei 25° wurde als Mittel aus mehreren gut stimmenden Beobachtungen der Wert 1·2206 gefunden. Hieraus berechnet man eine Normalität von 0·01529 oder 0·765 g $CaCO_3$ pro Liter. Die Ausdehnung der Lösung zwischen 25° und 35° ist mit 0·3 % berücksichtigt worden.

Was dann die Natur der beobachteten Veränderung betrifft, so scheint es ausgeschlossen zu sein, dass diese nur in einer gewöhnlichen Umkristallisation bestanden haben sollte, wo also grössere Kristalle auf Kosten der kleineren anwachsen und folglich die Gesamtoberfläche vermindert wird. Dies nicht nur, weil das Material von Anfang an so grobkörnig war, dass auch die kleinsten Bruchstücke nach aller Wahrscheinlichkeit eine von der normalen unmerklich verschiedene Löslichkeit besassen und daher eine nennenswerte Umkristallisation nicht zu erwarten war, sondern vor allem, weil der beobachtete Effekt viel zu gross zu sein scheint, um nur auf eine Verminderung der Oberfläche geschrieben werden zu können. Man vergleiche z. B. die erste Serie im Versuch Nr. 14 mit den beiden ersten im Versuch Nr. 13. Wenn man aber diese Möglichkeit zur Erklärung verwirft, so wird man zu der Schlussfolgerung geführt, dass in diesem Falle das Noyes-Nernstsche Diffusionsgesetz nicht gilt[1]: es ist nicht die Diffusionsgeschwindigkeit allein, welche die Geschwin-

[1] Siehe z. B. W. Nernst, Lehrbuch, 7. Aufl., S. 611 ff.

digkeit der Auflösung oder Auskristallisation bestimmt, sondern auch die Prozesse, welche sich an der Trennungsfläche zwischen Kristall und Lösung abspielen, nehmen eine messbare Zeit. Es ist nun zwar schon früher von R. Marc[1]) eine Anzahl Fälle gefunden worden, wo das Gesetz nicht gilt, nämlich für die Auskristallisation einiger Salze aus wässerigen Lösungen bei einer unerhört gesteigerten Rührgeschwindigkeit (bis zu 700 Touren pro Minute mit einem sehr geeigneten Rührer), welche die Reaktionszeit auf wenige Minuten herabsetzte. In diesem Falle dagegen war die Rührung besonders schwach, und die Reaktionszeit musste in Stunden, wenn nicht in Tagen gerechnet werden. Ausserdem scheint es hervorzugehen, besonders aus den Versuchen bei 9°, dass auch für die Auflösung das Gesetz nicht gültig ist, was in den Marcschen Beispielen der Fall war.

Aber auch andere Tatsachen zeigen, dass die Auflösung bzw. Auskristallisation des Calciumkarbonats eine langsam verlaufende Reaktion ist, nämlich die Form aller Kurven, welche mit Calcit erhalten wurden, sowie die der Aragonitkurven bei 9°. Charakteristisch für sie alle ist, dass um dem Gleichgewichtswert sich ein ganze Prozente zählendes Gebiet befindet, innerhalb dessen die Reaktionsgeschwindigkeit ausserordentlich klein ist, während ausserhalb desselben die Kurven einen ganz normalen Verlauf zeigen, d. h. sie nähern sich den Grenzen des Gebietes etwa so, als ob diese wahre Gleichgewichte darstellten. Eine Erklärung dieser Erscheinungen zu geben ist mir nicht gelungen. Ich möchte nur zwei Tatsachen hervorheben, welche dem Fall eine Sonderstellung verleihen, nämlich besonders das ausserordentlich geringe Löslichkeitsprodukt des Karbonates und auch die Anwesenheit der Kohlensäure, und die Vermutung aussprechen, dass die Erklärung in den Erscheinungen der adsorbierten Schicht zu suchen ist. Auffallend ist, dass die beim Aragonit bei 9° beobachteten Erscheinungen sich bei den höheren Temperaturen nicht wiederfinden.

Eine sichere Erklärung für die beobachtete zeitliche Veränderung des Calcits zu geben, muss mir unter solchen Verhältnissen auch unmöglich sein. Es ist ja sehr wohl möglich, dass dies Phänomen mit demjenigen, welches die Form der Kurven bedingt, innig verknüpft ist. Unter allem Vorbehalt möchte ich jedoch auf eine andere Möglichkeit zeigen. Es ist ja bekannt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls in verschiedenen Richtungen verschieden stark ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 71 (1912) und frühere Abhandlungen in derselben Zeitschrift.

Diejenigen Flächen, welche sich gewöhnlich an einem Kristall finden, verdanken ihre Bildung eben der Tatsache, dass senkrecht zu ihnen die Wachstumsgeschwindigkeit besonders klein ist. Weniger oft vorkommende Flächen zeichnen sich durch eine unter normalen Verhältnissen grössere Wachstumsgeschwindigkeit aus, und in besonders hohem Grade muss dies von den nicht kristallographischen, an einem natürlichen Kristall nie vorkommenden Flächen gelten. Hierauf beruht es, dass ein Kristall, dessen natürliche Form verändert worden ist, beim Einhängen in seine Lösung wieder regeneriert wird. In dem vorliegenden Fall ist es aber gerade sehr wahrscheinlich, dass sich beim Zerkleinern des Calcits neben regelmässigen Spaltungsrhomboedern auch mehr oder weniger unregelmässig geformte Bruchstücke gebildet haben; in der Tat konnte dies unter dem Mikroskop konstatiert werden. Es liegt dann nahe anzunehmen, dass der betreffende Prozess eben in einer solchen Regeneration bestanden habe, wodurch also die anfänglich vorhandenen Flächen mit grösserer Wachstumsgeschwindigkeit allmählich durch andere ersetzt worden wären. — Wie ersichtlich, ruhen diese Betrachtungen ganz auf der Annahme der Ungültigkeit des Noyes-Nernstschen Gesetzes für diesen Fall. Über die Erklärung der Form der Kurven geben sie keinen Aufschluss.

Aragonit.

15. *B*-Aragonit.

Die Lösung von dem letzten Versuch bei 9° wurde mit Wasser verdünnt und der Versuch bei 35° fortgesetzt.

Zeit	0	12·5	16·8	35·5	59	64·3	85·5	110
z	1976·8	1861·3	1831·3	1799·8	1788·7	1780·3	1775·3	1773·6

Zeit	0	27·5	44·5	65
z	1743·7	1765·2	1770·0	1768·1

Die Reaktion ist auffällig langsam. Das Gleichgewicht scheint bei $1772 \cdot 10^{-6}$ zu liegen.

Noch zwei Versuche wurden ausgeführt, die aber nicht ganz gelungen waren. Der erste wurde mit einem Material ausgeführt, das nicht ganz einwandfrei war. Da es während des Versuches gelang, ein anscheinend sehr gutes Präparat herzustellen, wurde er vorzeitig abgebrochen. Er schien aber ein Gleichgewicht in der Nähe von 1771 anzudeuten. Das neue Material ergab den Wert 1792. Zur Kontrolle

wurde dann für dasselbe Material und mit derselben Lösung die Löslichkeit bei 25° bestimmt. Es wurde die Leitfähigkeit 1735·4 erhalten, während die früheren Bestimmungen 1723 ergeben hatten. Dagegen gab eine Titrierung das Resultat 1·068 g $CaCO_3$ pro Liter, was innerhalb der Versuchsfehler mit dem früher erhaltenen 1·066 g übereinstimmt. Die Lösung war also verunreinigt, wahrscheinlich war das Präparat nicht hinreichend ausgewaschen worden. Das Richtigste wird wohl dann sein, den bei 25° erhaltenen Überschuss in der Leitfähigkeit über dem früher gefundenen Mittelwert auf 35° umzurechnen und von dem direkt gemessenen Wert in Abzug zu bringen. So erhält man $1777 \cdot 10^{-6}$. Wenn man deshalb den Wert $1774 \cdot 10^{-6}$ als das Endresultat annimmt, so wird es wohl nicht um mehr als $\pm 0{\cdot}2\,\%$ unsicher sein. Die Normalität wird 0·01751 (wie früher berechnet), was 0·876 g $CaCO_3$ pro Liter entspricht.

Zusammenstellung der experimentellen Resultate.

In der untenstehenden Tabelle finden sich die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.

	Temperatur	Kohlensäuredruck	Löslichkeit in g pro Liter	Normalität $\times 10^2$	Sp.-Leitvermögen $\times 10^3$
Aragonit . .	9°	777 mm	1·46	2·91	1·53
Calcit . . .			1·30	2·60	1·39
Aragonit . .	25°	762 mm	1·066	2·130	1·723
Calcit . . .			0·943	1·884	1·547
Aragonit . .	35°	744 mm	0·876	1·751	1·774
Calcit . . .			0·765	1·529	1·573

Für die Berechnung der Affinität hat man dann die Formel:

$$A = RT \ln \frac{K_A}{K_c}$$

anzuwenden, wo sich die Löslichkeitsprodukte (K) nach der Seite 182 hergeleiteten Formel berechnen lassen. Man bekommt somit:

$$A = 3RT \ln \frac{[Ca^{\cdot\cdot}]\,\text{Aragonit}}{[Ca^{\cdot\cdot}]\,\text{Calcit}}.$$

Will man nun mit der elektrischen Leitfähigkeit als Mass der Ionenkonzentration rechnen, so ergibt sich das Verhältnis der Calcium-

ionkonzentrationen einfach gleich dem Verhältnis der direkt bestimmten Leitfähigkeiten. Zwar ist dies bei starken Elektrolyten unzweifelhaft nicht ganz richtig, wie besonders von N. Bjerrum[1]) betont worden ist, aber in Anbetracht der Tatsachen, dass die Lösungen ziemlich verdünnt sind und dass es nur das Verhältnis der Dissoziationsgrade und nicht diese selbst sind, welche das Resultat bestimmen, so wird man wohl doch die Methode mit ziemlichem Vertrauen benutzen können. In Tabelle 5 habe ich aber auch zum Vergleich die nach

Tabelle 5.

Temperatur	$\frac{\varkappa_A}{\varkappa_c}$	$\left(\frac{\varkappa_A}{\varkappa_c}\right)^3$	Verhältn. d. Löslichkeiten	$\frac{K_A}{K_c}$ ber. nach Bjerrum	Affinität in cal. 1	Affinität in cal. 2
9°	1·10	1·33	1·12	1·32	160	157
25°	1·114	1·382	1·130	1·366	191·3	184·5
35°	1·128	1·434	1·145	1·417	220·6	213·1

einer von Bjerrum aufgestellten empirischen Approximationsformel berechneten Werte aufgenommen. Bei der Besprechung der Versuche von Warynski und Kouropatwinska[2]) werde ich ein Beispiel geben, wo diese Formel gute Dienste leistet. Für das nähere betreffs der Formel verweise ich deshalb auf Seite 222.

Wie ersichtlich sind die Resultate, welche nach den beiden Methoden erhalten werden, nicht sehr verschieden, aber der Unterschied ist doch so gross, dass die hieraus entstehende Unsicherheit die wahrscheinlichen Versuchsfehler übersteigt. Für den Temperaturkoeffizienten der Affinität ergeben die beiden Methoden aber dasselbe Resultat, wie das ja auch zu erwarten war. Zwischen 25° und 35° bekommt man 2·93 und 2·86 cal. pro Grad. Die Werte für 9° sind zu ungenau, um quantitativ verwertet werden zu können, aber auch aus ihnen geht hervor, dass der Temperaturkoeffizient positiv ist. Die Umwandlungswärme bei 30° C. berechnet sich nach der Helmholtzschen Gleichung zu — 670 cal. Die Unsicherheit muss jedoch mindestens mit ± 100 cal. angenommen werden. Die Umwandlung von Aragonit in Calcit geschieht also unter Absorption von Wärme.

In der Literatur findet sich nur eine einzige direkte Bestimmung der Umwandlungswärme, welche als zuverlässig angesehen werden

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918) und Medd. från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, Bd. 5, Nr. 16 (1919).

[2]) Loc. cit.

kann, nämlich die von H. Le Chatelier[1]). Er löste die beiden Formen in Salzsäure unter solchen Verhältnissen, dass alle Kohlensäure gelöst blieb. Der Unterschied in der Auflösungswärme, welcher etwa 7% des ganzen Betrages ausmachte, entsprach einer Umwandlungswärme von — 600 cal.[2]). Die thermodynamisch berechnete Zahl stimmt also innerhalb der Versuchsfehler mit der direkt bestimmten überein.

Eine ältere Bestimmung ist von A. Favre und J. F. Silbermann[3]) ausgeführt worden, welche den Wert + 1300 cal. fanden. Auch sie lösten die beiden Formen in Salzsäure und bestimmten die Differenz der Auflösungswärmen. Im Gegensatz zu Le Chatelier benutzten sie aber nur ein kleines Flüssigkeitsvolumen, weshalb es wahrscheinlich ist, dass ein Teil der Kohlensäure entwichen ist, zumal sie offenbar dieser Fehlerquelle gar nicht gedachten. Ausserdem wurde nur eine einzige Bestimmung ausgeführt. Man hat also guten Grund, den Le Chatelierschen Wert als den genaueren anzusehen.

Die spezifischen Wärmen der beiden Formen bei gewöhnlicher Temperatur sind von J. N. Brönsted[4]) gemessen worden. Zwischen 0 und 19° fand er für strontiumfreien Aragonit 0·1899, für Islandspat 0·1887. Der Temperaturkoeffizient der Umwandlungswärme ist also bei gewöhnlicher Temperatur positiv und hat den Wert 0·12 cal. pro Grad. Nach den Bestimmungen von G. Lindner[5]), welche an nicht näher beschriebenem Material ausgeführt wurden, soll aber die Differenz bei höherer Temperatur ihr Zeichen wechseln. Demnach sollte also die Umwandlungswärme durch ein Maximum gehen.

Die Umwandlungswärme ist also bei gewöhnlicher Temperatur praktisch konstant, woraus thermodynamisch dasselbe für den Temperaturkoeffizienten der Affinität folgt. Es ist deshalb leicht, aus den gefundenen Werten der Affinität und Umwandlungswärme die Lage des Umwandlungspunktes zu berechnen. Die hierbei herauskommende Temperatur hängt natürlich etwas von den Werten dieser Quantitäten ab, welche man aus den oben gefundenen Daten als die wahrscheinlichsten herausnehmen will, aber doch nicht mehr, als dass der Wert — 43° C. kaum um mehr als ± 5° unsicher sein wird.

Die Frage nach dem Einfluss des Druckes auf die Lage des Um-

---

[1]) Compt. rend. **116**, 390 (1893).

[2]) Die von Le Chatelier gegebene Zahl 300 cal. ist pro Äquivalent (50 g) gerechnet, was oft übersehen wird.

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **37**, 434 (1853).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912).

[5]) Sitzungsber. d. physik.-medizin. Soc. Erlangen **34**, 217 (1902).

wandlungspunktes kann von geologischem Interesse sein. Nach der gewöhnlichen Formel für das vollständige Gleichgewicht zwischen zwei Phasen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_1 - v_2)},$$

wo p den Gleichgewichtsdruck, T die absolute Temperatur, r die Umwandlungswärme und v_1 und v_2 die Molekularvolumina bezeichnen, bekommt man unter Einsetzen der obigen Werte für r und T und die Werte 2·715 und 2·934[1]) für die spezifischen Gewichte von Calcit und Aragonit das Resultat, dass die Umwandlungstemperatur durch Steigerung des Druckes erhöht wird, und zwar um 1° pro etwa 40 Atm. Man wird also schliessen können, dass nur in den kältesten Gegenden der Erde der Aragonit zur stabilen Phase werden kann, und da nur ausnahmsweise. Die veränderten Bedingungen, welche in den tiefer liegenden Schichten der Erdkruste herrschen, können das Resultat nicht herbeiführen, denn beim Eindringen in die Erdkruste steigt der Druck nur mit etwa 250 Atm. pro Kilometer, während die Temperatur mit etwa 30° pro Kilometer wächst. Und auch in den grössten Meerestiefen, wo ein Druck von rund 1000 Atm. und eine Temperatur von wahrscheinlich etwa 0° herrschen, sind die Bedingungen nicht erfüllt. Dies letztere bedeutet offenbar, dass der in der Natur vorkommende reine Aragonit in keinem Fall als die stabilere Phase aus einer Lösung ausgefällt sein kann.

Diskussion früherer Untersuchungen.

Ich werde jetzt dazu übergehen, meine Resultate mit denjenigen anderer Forscher zu vergleichen. Ich will dann die Bemerkung vorausschicken, dass in den Fällen, wo diese bei anderen Temperaturen gewonnen sind als die meinen, zum Zweck des Vergleiches also eine Extrapolation notwendig ist, ich meine Resultate für 25° und die Umwandlungswärme — 620 cal. als die besten Werte zugrundegelegt habe.

Es wird zweckmässig sein, mit denjenigen Untersuchungen zu beginnen, in denen, wie in der meinigen, bei Gegenwart von Kohlensäure gearbeitet wurde.

Die erste und ausführlichste von diesen stammt von H. W. Foote[2]). Er hat bei vier Temperaturen die Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen gemessen, welche zugleich bei Atmosphärendruck mit Kohlen-

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen. 4. Aufl. (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 751 (1900).

säure gesättigt waren. Die Lösungen wurden in dem Leitfähigkeitsgefäss selbst hergestellt. Seine Mittelwerte finden sich in Tabelle 6 verzeichnet.

Tabelle 6.

	Temperatur in Grad C.	$\varkappa \times 10^3$	$\frac{\varkappa_A}{\varkappa_c}$
Aragonit. . . .	8	1·462	1·147
Calcit.	8	1·275	
Aragonit. . . .	25	1·682	1·130
Calcit.	25	1·489	
Aragonit. . . .	41	1·737	1·124
Calcit.	41	1·546	
Aragonit. . . .	48	1·697	1·115
Calcit.	48	1·522	

In Tabelle 7 sind diese Messungen mit den meinen verglichen, indem durch graphische Interpolation die Werte für 9° und 35° berechnet sind, während meine Zahlen durch Multiplikation mit einem Faktor $\sqrt[3]{\frac{760-p}{786-p}}$ umgerechnet sind, wo p die Maximaltension des Wasserdampfes bezeichnet.

Tabelle 7.

	Temperatur in Grad C.	$\varkappa \times 10^3$	
		Foote	Verfasser
Aragonit. . . .	9	1·47(5)	1·51
Calcit.	9	1·28,5)	1·37
Aragonit. . . .	25	1·682	1·703
Calcit.	25	1·489	1·529
Aragonit. . . .	35	1·73,5)	1·753
Calcit.	35	1·54	1·554

Die Footeschen Werte liegen durchgehend einige Prozent niedriger als die meinen, und zwar wird der Unterschied besonders beim Calcit mit sinkender Temperatur immer grösser. Die Annahme liegt nahe, dass in den Footeschen Versuchen das Gleichgewicht nicht erreicht worden sei. Die Tatsache, dass keine Versuche gemacht wurden, das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, macht eine solche Annahme wohl möglich. Es wird überhaupt nichts darüber gesagt, wie es festgestellt wurde, dass das Gleichgewicht erreicht war. Da es aber einerseits hervorzugehen scheint, dass ein Versuch sich nicht über mehr als einen Tag erstreckte, andererseits

die Auflösungsgeschwindigkeit in der Nähe des Gleichgewichts, wie meine Versuche zeigen, ausserordentlich gering ist, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht nie erreicht wurde. Unter solchen Verhältnissen mag nur konstatiert werden, dass die Übereinstimmung doch ziemlich gut ist, indessen der von Foote gefundene negative Temperaturkoeffizient der Affinität und seine hierauf ruhenden Schlussfolgerungen den Tatsachen nicht entsprechen dürften.

Foote hat auch eine andere Methode benutzt, um die relativen Löslichkeiten von den beiden Modifikationen zu bestimmen, indem er die Reaktion

$$CaCO_3\,(\text{fest}) + K_2C_2O_4\,(\text{gelöst}) \rightleftarrows CaC_2O_4\,(\text{fest}) + K_2CO_3\,(\text{gelöst})$$

studiert hat. Er versuchte, das Gleichgewicht von beiden Seiten herzustellen, was aber nur in einem einzigen Falle gelang. Die Zahlen haben deshalb nur einen relativen Wert. Er fand für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte bei 25° 1·35, 49·7° 1·365 und 59° 1·24, während meine entsprechenden Zahlen 1·37, 1·48 und 1·52 sind. Schon in einem Versuch bei 49·7° geschah es, dass Aragonit weitgehend in Calcit übergeführt wurde, und der Verfasser hält es nicht für unmöglich, dass der bei 59° erhaltene niedrige Wert ähnlich zu erklären ist. Überhaupt leiden die meisten Untersuchungen auf diesem Gebiete an einer ganz unnötigen Unsicherheit als eine Folge davon, dass der Aragonit nach der Löslichkeitsbestimmung nicht auf Reinheit geprüft wurde. In solchen Fällen bleibt immer die Möglichkeit offen, dass die Zahlen, und besonders die bei höheren Temperaturen bestimmten, zu niedrig ausgefallen sind.

A. C. Seyler und P. V. Lloyd[1]) haben eine Serie von Versuchen über die Löslichkeit von Calcit bei Gegenwart von Kohlensäure gemacht, und dabei auch eine vergleichende Bestimmung an Aragonit ausgeführt. Es wurde nicht bei konstantem Kohlensäuredruck gearbeitet, sondern in jeder Lösung der Kohlensäuregehalt bestimmt. Dies bewirkt, dass der Umstand, dass die Versuche nicht im Thermostaten, sondern bei der Temperatur des Zimmers ausgeführt wurden, eine kleinere Unsicherheit als sonst verursacht, denn die grosse Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit beruht grossenteils auf derjenigen des Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure. Sie fanden den Wert 1·35, während ich für 18° aus den Leitfähigkeitszahlen 1·348 berechne.

[1]) Journ. Chem. Soc. 95, 1347 (1909).

In der früher genannten Abhandlung von Johnston, Merwin und Williamson[1]) finden sich vorläufige Zahlen, welche von R. C. Wells erhalten wurden[2]). Da dieser Forscher, soweit ich habe finden können, seine Resultate selbst noch nicht veröffentlicht hat[3]), und die näheren Details der Untersuchung deshalb unbekannt sind, ist ein Urteil über ihre Zuverlässigkeit nicht möglich.

Der letzte Wert in dieser Serie stammt von N. Bjerrum und J. K. Gjaldbæk[4]). Sie haben bei 18° die Reaktion

$$2H^{\cdot} + CaCO_3 = Ca^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O$$

durch elektrometrische Messung der Wasserstoffionenaktivität studiert, wobei sie auch einige vergleichende Messungen mit gefälltem Karbonat, Islandspat und natürlichem Aragonit ausführten. Die beiden ersten ergaben innerhalb der Versuchsfehler dasselbe Potential, der Aragonit dagegen ein um 3·5 Millivolt höheres. Hieraus berechnet sich für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der Wert 1·32, während aus meinen Bestimmungen der Wert 1·33 hervorgeht. Die Art, in der die Versuche ausgeführt wurden, macht es sehr wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht hier wirklich erreicht wurde.

Eine andere Gruppe bilden diejenigen Untersuchungen, wo die Löslichkeit unter möglichst vollständigem Ausschluss freier Kohlensäure bestimmt wurde. Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, sind diese Versuchsbedingungen aus sowohl theoretischen wie praktischen Gründen für ein sicheres Resultat weniger günstig.

F. Kohlrausch[5]) hat zusammen mit F. Rose das spezifische Leitvermögen von gesättigten Lösungen von Calcit und Aragonit in Leitfähigkeitswasser gemessen. Die Lösungen wurden in dem Widerstandsgefäss selbst hergestellt. Aus der allgemeinen Beschreibung der Versuche[6]) geht hervor, dass, wenn die Auflösung schnell vor sich ging, was beim Calciumkarbonat der Fall war, kein besonderes Kriterium der Sättigung gesucht wurde. Sie fanden bei 18° folgende Werte in reziproken Ohms $\times 10^{-6}$ ausgedrückt: Für gefälltes Karbonat 29·0 mit Variationen zwischen 28·1 und 29·4, Calcit 28·0 (26·9—28·7) und Aragonit 32·6 (32·1—33·7). Die Leitfähigkeit des Wassers, welche $1{\cdot}1—2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ betrug, ist abgezogen worden. Aus diesen Daten kann

[1]) Loc. cit.
[2]) S. Tabelle 1, S. 180.
[3]) Nur die Resultate für Calcit sind in Journ. Wash. Acad. **5**, 617 (1915) gegeben.
[4]) Loc. cit.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 239 (1893); **44**, 236 (1903); **64**, 159 (1908).
[6]) Zweite Abhandlung (1903), S. 200.

man mit Hilfe der Werte für die Dissoziationskonstanten des Wassers und der Kohlensäure und denjenigen der Äquivalentleitfähigkeiten der Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, CO_3'', HCO_3' und OH' die Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Modifikationen berechnen, aber nur unter der Voraussetzung, dass auch der Kohlensäuregehalt des benutzten Wassers bekannt ist, und dies ist nicht der Fall. Nach der Leitfähigkeit zu schliessen[1]), kann er in einigen Fällen von derselben Grössenordnung gewesen sein wie die Konzentration des aufgelösten Karbonats (10^{-4} Mol pro Liter), während in einer Serie das Wasser praktisch kohlensäurefrei gewesen sein muss, denn es war mit einem kohlensäurefreien Luftstrom behandelt worden. Es lohnt sich unter solchen Verhältnissen nicht, die Berechnung hier anzuführen. Rechnet man indessen durchgehend mit dem Wert $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter, welcher die Kohlensäurekonzentration ist, die bei Zimmertemperatur mit der freien Luft in Gleichgewicht steht, erhält man für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Aragonit und Calcit etwa 1·46, während für Aragonit und gefälltes Karbonat die entsprechende Zahl 1·33 wird[2]). Aus meinen Messungen berechne ich für 18° 1·33.

J. Kendall[3]) hat sehr sorgfältige direkte Bestimmungen der Löslichkeit der beiden Formen in destilliertem Wasser ausgeführt. Die Mittelwerte, in Milligramm pro Liter, sind in Tabelle 8 verzeichnet.

Tabelle 8.

	25°	50°	100°
Aragonit. . . .	15·28	16·17	19·02
Calcit.	14·33	15·04	17·79
Verhältnis . . .	1·064	1·075	1·069

Die Resultate können wie die Kohlrauschschen berechnet werden, nur dass in diesem Fall die Calciumkonzentration bekannt ist. Man bekommt so für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte bei 25° 1·17, bei 50° 1·21, also ausserordentlich niedrige Zahlen. Wahrscheinlich ist hier die Kohlensäurekonzentration so klein gewesen, dass sie keine Rolle gespielt hat. Die Erklärung wird vielmehr wieder in einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zu suchen sein. Die

[1]) J. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1489 (1916).

[2]) Die Zahlen in der Tabelle 1, S. 180, sind nach der Formel berechnet, welche nur für stark kohlensäurehaltige Lösungen gilt.

[3]) Phil. Mag. **23**, 958 (1912).

Tatsache, dass es dem Verfasser bei weitem nicht gelang, das Gleichgewicht von beiden Seiten herzustellen, macht eine solche Annahme berechtigt. Sie wird dadurch gestützt, dass der angewandte Aragonit eine eigentümlich geringe Auflösungsgeschwindigkeit zeigte. Während bei 25° beim Calcit das Gleichgewicht sich schon nach einem Tag eingestellt hatte, war beim Aragonit noch nach sechs Tagen nur $^2/_3$ des Gleichgewichtswertes erreicht, und wenn man dann bedenkt, dass der erste Teil des Prozesses doch immer am schnellsten verläuft, so erscheint es wohl möglich, dass das Gleichgewicht nie erreicht wurde, obwohl bei den endgültigen Versuchen von gesättigten Calcitlösungen ausgegangen wurde.

Schliesslich ist noch die Abhandlung von T. Warynski und S. Kouropatwinska[1]) zu besprechen. Sie bestimmten bei 60° die Löslichkeit von Calciumkarbonat in Salmiaklösungen. Die Resultate finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9.

Salmiakkonzentration in Mole pro Liter	Calciumkonzentrationen in Mole pro Liter $\times 10^4$	
	Aragonit	Calcit
0 (reines Wasser)	4·1	2·8
0·02	18·4	16·4
0·1	37·1	33·3
0·2	50·5	45·3
0·5	72·8	66·4
1	101·5	93·35

Die Verfasser berechnen aus den Versuchen eine Reaktionskonstante und erhalten auch eine ziemlich gute Konstanz. Für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte, welches gleich demjenigen der Reaktionskonstanten sein soll, erhalten sie Werte zwischen 1·10 und 1·22, im Mittel 1·17. Es zeigt sich indessen bei näherer Betrachtung, dass die Berechnung auf einer Reihe von unhaltbaren Voraussetzungen ruht, wovon die wichtigste weiter unten genannt werden soll. Ich habe deshalb eine Neuberechnung ausgeführt. Da es sich um Elektrolyte handelt, treten natürlich in die so erhaltene Formel auch gewisse Dissoziationsgrade ein. Es zeigte sich nun, dass, wenn diese aus den Zahlen für Leitfähigkeit und innere Reibung berechnet wurden, stetig mit der Konzentration anwachsende Werte der Löslichkeitsprodukte erhalten wurden. Nach den in der Literatur vorhandenen Unter-

[1]) Loc. cit.

suchungen über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Elektrolyte war dies in der Tat auch zu erwarten. Ich habe deshalb auch eine Berechnung des Gleichgewichts nach den Bjerrumschen Prinzipien[1]) ausgeführt, und zwar mit besserem Erfolge. Diese will ich deshalb zuerst anführen.

Es wird zweckmässig sein, die praktischen Details der Rechnungsart kurz zusammenzufassen — für die zugrundeliegenden Theorien verweise ich auf die Arbeiten Bjerrums. Man macht die Annahme, dass die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Aus der Konzentration eines Ions in Mol pro Liter berechnet man seine Aktivität (a) durch Multiplikation mit einem Aktivitätskoeffizienten (f_a). Dieser kann nach der Approximationsformel

$$-\log f_a = k \cdot n \cdot (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \cdots)\sqrt[3]{C}$$

berechnet werden[2]). Hier bedeutet C die totale Ionenkonzentration in Grammäquivalenten pro Liter, α_1 der Bruchteil davon, welcher von einwertigen Ionen herrührt, α_2 der Bruchteil der zweiwertigen Ionen usw., n die Valenz des betreffenden Ions, und K eine Konstante, welche für die meisten Ionen etwa 0·3 beträgt.

Die Berechnung des Gleichgewichts gestaltet sich nun folgendermassen.

Die lösende Wirkung des Ammoniumchlorids beruht auf der sauren Reaktion der Lösung, welche eine Folge der Hydrolyse ist. Es finden folgende Reaktionen statt:

$$NH_4^{\cdot} + H_2O = NH_4OH + H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + CO_3'' = HCO_3'$$
$$H^{\cdot} + HCO_3' = H_2CO_3,$$

und man bekommt für die Berechnung folgende Gleichungen:

$$A_{Ca^{\cdot\cdot}} \times A_{CO_3''} = K \tag{1}$$

$$\frac{A_{H^{\cdot}} \times A_{CO_3''}}{A_{HCO_3'}} = k_2 \tag{2}$$

$$\frac{A_{H^{\cdot}} \times A_{HCO_3'}}{[H_2CO_3]} = k_1 \tag{3}$$

$$\frac{A_{H^{\cdot}} \times [NH_4OH]}{A_{NH_4^{\cdot}}} = k_3 \tag{4}$$

[1]) Loc. cit.

[2]) Nach freundlicher Privatmitteilung von Professor Niels Bjerrum ist diese Formel an die Stelle der früher benutzten getreten.

$$[CO_3''] + [HCO_3'] + [H_2CO_3] = x \tag{5}$$

$$[H^{\cdot}] = [NH_4OH] - [HCO_3'] - 2[H_2CO_3] \tag{6}$$

$$[NH_4^{\cdot}] = c - [NH_4OH] \tag{7}$$

x ist die gefundene Löslichkeit in Mol $CaCO_3$ pro Liter, c die Normalität der angewandten NH_4Cl-Lösung.

In (5) kann $[CO_3'']$ neben den anderen Grössen vernachlässigt werden, denn das Löslichkeitsprodukt des Karbonats ist bei 60° sicher von derselben Grössenordnung wie bei Zimmertemperatur, nämlich 10^{-8}, weshalb auch in der verdünntesten Lösung $[CO_3'']$ höchstens etwa 1% von x ausmacht und in den anderen Lösungen noch weniger. Man kann also setzen

$$[HCO_3'] + H_2CO_3] = x. \tag{5a}$$

Ebenso zeigt eine einfache Berechnung, die hier nicht angeführt zu werden braucht, dass in (6) $[H^{\cdot}]$ vernachlässigt werden kann, was ja auch unmittelbar einleuchtet, denn durch die Auflösung des Karbonats und das damit folgende Fortschreiten der Hydrolyse steigt die Ammoniakkonzentration stark und drückt die Wasserstoffionenkonzentration entsprechend herab. Hier liegt der fundamentale Fehler in der Berechnung der Verfasser. Sie setzen einfach $[H^{\cdot}] = [NH_4OH]$, was ja auch in einer reinen Salmiaklösung richtig gewesen wäre. Man bekommt also

$$[NH_4OH] = [HCO_3'] + 2[H_2CO_3]. \tag{6a}$$

Unter Einführung des Aktivitätskoeffizienten des Bikarbonations bekommt man aus (3):

$$\frac{[HCO_3']}{[H_2CO_3]} = \frac{k_1}{A_{H^{\cdot}} \times f_{HCO_3'}}.$$

Dieses Verhältnis sei mit y bezeichnet. Aus (5a) und (6a) erhält man dann:

$$[HCO_3'] = \frac{xy}{1+y}; \quad [NH_4OH] = x\frac{2+y}{1+y}.$$

Schliesslich bekommt man durch Einsetzen in (4) die Gleichung:

$$\frac{2+y}{y(1+y)} = \frac{k_3}{k_1}\frac{[NH_4^{\cdot}] \times f_{NH_4^{\cdot}} \times f_{HCO_3'}}{x}.$$

Hier ist $[NH_4^{\cdot}]$ bestimmt durch die Gleichung:

$$[NH_4^{\cdot}] = c - [NH_4OH] = c - x\frac{2+y}{1+y}.$$

Durch sukzessive Approximation, wobei man zuerst $[NH_4^{\cdot}] = c - x$ setzen kann, kann hieraus y bestimmt werden. Für das Löslichkeitsprodukt hat man dann:

$$K = \frac{k_2}{k_1} \frac{x^2 y^2}{1+y} \times f_{Ca^{\cdot\cdot}} \times f_{HCO_3^{\prime}}{}^2 .$$

Mit Hilfe der Messungen von A. A. Noyes[1]) über die Dissoziationskonstanten des Wassers und des Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen, und Kendalls Messungen der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure[2]), mittels der Dissoziationswärme — 2800 cal. zu 60° extrapoliert, erhält man für $\frac{k_1}{k_3}$ den Wert 129.

In dem Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten wird

$$C = [Cl'] + [HCO_3'] = c + \frac{xy}{1+y} ,$$

während der Faktor $(\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \cdots)$ praktisch gleich 1 wird[3]). Was die Konstante k betrifft, hat sie für HCO_3' nach noch nicht publizierten Messungen von Dr. Warburg[4]) den Wert 0·43. Für $Ca^{\cdot\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ liegen keine besonderen Messungen vor, weshalb hier $k = 0{\cdot}3$ gesetzt werden muss. Eigentlich sind dies die für gewöhnliche Temperatur geltenden Zahlen, aber bei 60° sind sie wahrscheinlich nicht sehr verschieden.

Man kommt so zu folgenden Resultaten.

Aragonit.

c	x	$[NH_4^{\cdot}]$	C	y	$\frac{k_1}{k_2} K \cdot 10^6$
0·02	$0{\cdot}184 \cdot 10^{-2}$	0·01808	0·02176	21·91	0·2775
0·1	$0{\cdot}371 \cdot 10^{-2}$	0·09600	0·1034	11·83	0·3098
0·2	$0{\cdot}505 \cdot 10^{-2}$	0·1945	0·2046	9·846	0·3144
0·5	$0{\cdot}728 \cdot 10^{-2}$	0·4914	0·5065	8·094	0·2618
1	$1{\cdot}015 \cdot 10^{-2}$	0·9887	1·0090	7·947	0·2497

[1]) The electrical conductivity of aqueous solutions, Carnegie Inst. of Washington, Publication n. 63.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1480 (1916).

[3]) Für eine reine Calciumkarbonatlösung wird dieser Faktor dagegen 1·5, was bei der Berechnung meiner Messungen (S. 214) berücksichtigt wurde.

[4]) Privatmitteilung von Professor Bjerrum.

Calcit.

c	x	$[NH_4']$	C	y	$\frac{k_1}{k_2}K \cdot 10^4$	$\frac{K_A}{K_C}$
0·02	$0{\cdot}164 \cdot 10^{-2}$	0·01828	0·02156	19·38	0·1945	1·43
0·1	$0{\cdot}333 \cdot 10^{-2}$	0·09638	0·10304	10·641	0·2230	1·39
0·2	$0{\cdot}453 \cdot 10^{-2}$	0·1950	0·2041	8·879	0·2263	1·39
0·5	$0{\cdot}664 \cdot 10^{-2}$	0·4926	0·5059	7·427	0·1981	1·32
1	$0{\cdot}9335 \cdot 10^{-2}$	0·9897	1·0082	7·350	0·1937	1·29

Die Konstanz ist, besonders beim Calcit, ganz gut[1]).

Rechnet man dagegen in der üblichen Weise mit Dissoziationsgraden, bekommt man, wenn man wieder mit y das Verhältnis $\frac{[HCO_3']}{[H_2CO_3]}$ bezeichnet und mit α, α_1 und α_2 die Dissoziationsgrade von H_4NHCO_3, H_4NCl und $CaCl_2$, in analoger Weise die Formeln:

$$\frac{2+\frac{y}{\alpha}}{y\left(1+\frac{y}{\alpha}\right)} = \frac{k_3}{k_1}\frac{[NH_4']}{x},$$

$$[NH_4'] = \alpha_1\left(c - x\frac{2+\frac{y}{\alpha}}{1+\frac{y}{\alpha}}\right),$$

$$\frac{k_1}{k_2}K = \alpha_2\frac{x^2y^2}{1+\frac{y}{\alpha}}.$$

Die Dissoziationsgrade wurden nach der Theorie der isohydrischen Lösungen berechnet. α_1 und α_2 wurden unter Berücksichtigung der inneren Reibung aus den Leitfähigkeiten bei 18° berechnet[2]). Für H_4NHCO_3 scheinen keine Messungen vorzuliegen, weshalb für α das von Kendall bestimmte Leitvermögen von $NaHCO_3$ bei 25° zugrunde gelegt wurde[3]). Diese Messungen erstrecken sich indessen nur bis zu 0·1 norm., weshalb die Werte für höhere Konzentrationen graphisch extrapoliert wurden. Die Berechnung wird natürlich unter diesen Umständen ziemlich approximativ, aber wie es sich zeigen wird reicht sie für meine Zwecke aus.

[1]) Es muss bemerkt werden, dass die Bjerrum sche Formel hier teilweise ausserhalb des Konzentrationsintervalls benutzt worden ist, für das sie aufgestellt wurde.

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen. 4. Aufl. (1912).

[3]) Loc. cit.

Die Resultate der Berechnung finden sich in der untenstehenden Tabelle. $[NH_4]$ bezeichnet die totale Ammoniumsalzkonzentration im Gleichgewicht. Dieselben Dissoziationsgrade wurden bei der Berechnung zweier entsprechenden Versuche mit den beiden Modifikationen benutzt.

Aragonit.

C	$[NH_4]$	x	α	α_1	α_2	$\frac{y}{\alpha}$	$\frac{k_1}{k_2} K \cdot 10^4$
0·02	0·01806	$0{\cdot}184 \cdot 10^{-2}$	0·885	0·925	0·845	16·92	0·3580
0·1	0·09589	$0{\cdot}371 \cdot 10^{-2}$	0·780	0·856	0·757	8·305	0·4699
0·2	0·1943	$0{\cdot}505 \cdot 10^{-2}$	0·743	0·823	0·720	6·242	0·5453
0·5	0·4913	$0{\cdot}728 \cdot 10^{-2}$	0·685	0·782	0·683	4·242	0·5840
1	0·9875	$1{\cdot}015 \cdot 10^{-2}$	0·65	0·742	0·663	3·377	0·7519

Calcit.

C	$[NH_4]$	x	$\frac{y}{\alpha}$	$\frac{k_1}{k_2} K \cdot 10^4$	$\frac{K_A}{K_C}$
0·02	0·01826	$0{\cdot}164 \cdot 10^{-2}$	15·05	0·2512	1·43
0·1	0·09628	$0{\cdot}333 \cdot 10^{-2}$	7·471	0·3365	1·40
0·2	0·1948	$0{\cdot}453 \cdot 10^{-2}$	5·644	0·3911	1·39
0·5	0·4920	$0{\cdot}664 \cdot 10^{-2}$	3·912	0·4402	1·33
1	0·9884	$0{\cdot}9335 \cdot 10^{-2}$	3·137	0·5806	1·30

Wie ersichtlich bekommt man für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte Werte, die sich von den früher berechneten äusserst wenig unterscheiden. Und überhaupt zeigt es sich, dass diese Zahlen von den benutzen Konstanten beinahe unabhängig sind, wie das ja eigentlich auch zu erwarten war. Das Resultat der Berechnung ist also in dieser Hinsicht ganz eindeutig. Leider kann dasselbe doch nicht von dem Endresultat der Untersuchung gesagt werden. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 1·43 und 1·29, und zwar sind die niedrigsten Werte bei den stärksten Lösungen gefunden worden. Der Verdacht liegt deshalb nahe, dass sich der Aragonit teilweise in Calcit umgewandelt hat, was ja um so schneller vor sich gehen muss, je grösser die Löslichkeit ist. Da der Aragonit nicht nach der Löslichkeitsbestimmung auf Reinheit geprüft wurde, ist dies wohl möglich. — Aus meinen Bestimmungen extrapoliere ich den Wert 1·53. — Inwiefern der Umstand das Resultat beeinflusst haben kann, dass die Bestimmungen im offenen Gefäss ausgeführt wurden, ist nicht leicht zu sagen. Der hohe Wert für die Löslichkeit in reinem Wasser ist offenbar eine Folge davon. Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten der

Kohlensäure bei 60°[1]) berechnet sich indessen, dass die Konzentration der freien Kohlensäure in der verdünntesten Lösung einem Kohlensäuredruck entsprochen hat, welcher etwa 15 mal so gross wie der normale Kohlensäuredruck in der Atmosphäre gewesen ist. Für die 1-norm. Lösung wird die entsprechende Zahl etwa 200.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeiten von Islandspat und synthetischem Aragonit in Wasser bei Gegenwart von Kohlensäure von bestimmtem Druck wurden bei drei Temperaturen gemessen, wobei eine Genauigkeit von 0·1% angestrebt wurde. Es zeigte sich als notwendig, den Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit genau zu berücksichtigen, wofür eine Methode, hinreichend grobkristallinischen Aragonit herzustellen, ausgearbeitet werden musste.

Die Kurven, welche die Gleichgewichtseinstellung darstellen, zeigen für Islandspat durchgehend und für Aragonit bei der niedrigsten Temperatur einen sonderbaren Verlauf, indem sich um dem Gleichgewichtswert ein nach ganzen Prozenten zählendes Gebiet befindet, wo die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null ist. Ausserdem zeigte sich bei gepulvertem Islandspat eine Veränderung mit der Zeit, indem die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Versuche mit einem und demselben Material immer mehr abnahm. Es wird der Schluss gezogen, dass das Noyes-Nernstsche Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen in diesem Fall nicht gilt.

Die numerischen Resultate sind in den Tabellen 4 und 5, S. 213 und 214 zusammengefasst. Die Umwandlungswärme ergibt sich zu -670 cal. (± 100), während Le Chatelier -600 direkt bestimmt hat. Der Umwandlungspunkt kann zu $-43° \pm 5°$ berechnet werden. Bei Erhöhung des Druckes steigt er mit 1° pro etwa 40 Atmosphären. Demnach wird reiner Aragonit in der Natur niemals als die stabilere Phase gebildet.

Die früheren Untersuchungen auf dem Gebiete werden diskutiert und in einigen Fällen neu berechnet. Die Übereinstimmung mit den von A. C. Seyler und P. V. Lloyd, sowie von N. Bjerrum und J. K. Gjaldbæk gefundenen Werte für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte ist gut, und auch die Resultate von F. Kohlrausch und F. Rose stimmen, soweit sie interpretiert werden können, innerhalb der beträchtlichen Versuchsfehler überein. Die etwas abweichenden

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

Resultate der Leitfähigkeitsmessungen von H. W. Foote und besonders der von ihm gefundene negative Temperaturkoeffizient der Affinität, können wahrscheinlich auf unvollständige Gleichgewichtseinstellung zurückgeführt werden, und dasselbe gilt von den Löslichkeitsbestimmungen von J. Kendall. Die von Foote nach einer anderen Methode ausgeführten Messungen zeigen bei 25° mit den meinen gute Übereinstimmung, während sie bei den höheren Temperaturen wahrscheinlich durch eine beginnende Umwandlung des Aragonits entstellt worden sind, was auch von den Messungen von T. Warynski und S. Kouropatwinska gelten dürfte. Diese stimmen jedoch nach neuer Berechnung mit den meinen viel besser überein als früher.

Nobelinstitut für physikalische Chemie, Experimentalfältet,
Stockholm, Oktober 1920.

Thermodynamik der Mischungen.

Fünfter Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen am 16. 11. 20.)

Das Problem der homogenen und heterogenen Gemische beliebiger Konzentration ist wohl gegenwärtig eins der wichtigsten der gesamten physikalischen Chemie. Eine wachsende Fülle fundamentaler Fragen, die bisher überhaupt nicht oder nur in ganz unbefriedigender Weise erklärt werden konnten, wird zweifellos der Lösung jenes grundlegenden Problems ihre Beantwortung verdanken. Ich brauche nur auf die Bedeutung hinzuweisen, welche die Bewältigung des viel spezielleren und darum ein bei weitem kleineres Gebiet der physikalischen Chemie umfassenden Problems der verdünnten Lösungen für die Entwicklung unserer Wissenschaft gewonnen hat, um die Tragweite der Lösung der viel allgemeineren Frage nach dem Verhalten der Gemische jeglicher Konzentration mit eindringlicher Deutlichkeit vor Augen zu führen.

In den vier vorangehenden Teilen dieser Arbeit habe ich versucht, dieses Problem, soweit der heutige Stand der Wissenschaft es erlaubt, seiner Lösung entgegenzuführen. Ich glaube, dass die bisher erzielten Resultate einige Beachtung verdienen, und dass es sich deshalb lohnen dürfte, die Untersuchung in der einmal eingeschlagenen Richtung fortzusetzen.

Auf einige besonders interessante Ergebnisse meiner bisherigen Bemühungen möchte ich hier nochmals hinweisen. Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch einige Gesichtspunkte klarer zum Ausdruck bringen, sowie gewisse Ergänzungen und Erweiterungen hinzufügen.

Zur Klassifikation der Mischungen.

Im Gegensatz zu der üblichen Auffassung, wonach eine ideale Lösung eine solche ist, bei deren Bildung aus den Komponenten weder Volumänderung, noch Wärmetönung eintritt — auf weniger präzise Definitionen will ich nicht eingehen —, vertrete ich die allgemeinere Auffassung, dass die Bildung von idealen Gemischen mit Volumänderung und Wärmetönung verbunden sein kann. Nicht also das Ausbleiben einer Volumänderung und einer Wärmetönung charakterisiert die Idealität einer Lösung, sondern, wie wir gesehen haben, die besondere Eigenschaft der Mischungswärme, eine lineare, homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen der Komponenten zu sein. Nach der üblichen Definition können nämlich, wie eine einfache Überlegung ergibt, ideale Lösungen nur durch Vermischung von Komponenten gleichen Aggregatzustandes entstehen, während nach meiner Definition die zur Bildung der idealen Gemische gewählten Komponenten sehr wohl verschiedenen Aggregatzuständen angehören können.

Findet etwa bei der Schmelztemperatur einer der Komponenten, die Bildung einer Mischung aus dieser Komponente in flüssigem Zustande und einer zweiten flüssigen Komponente ohne Volumänderung und Wärmetönung statt, so kann bei ebenderselben Temperatur die Vermischung jener Komponente in festem Zustand mit der zweiten wiederum flüssigen Komponente nicht ohne Volumänderung und Wärmetönung erfolgen, da der Übergang der betreffenden Komponente aus dem festen in den flüssigen Zustand notwendigerweise mit Volumänderung und Wärmetönung verbunden ist. Und doch hat die derart gebildete Lösung vollkommen dieselbe Beschaffenheit wie die erst erhaltene und muss infolgedessen ebenfalls eine ideale Lösung sein. —

Noch auf einen anderen Punkt wollen wir hinweisen. Es könnte den Anschein erwecken, dass auf Grund unserer Klassifikation die Einordnung eines Gemisches in eine der vier gegebenen Rubriken für alle Temperaturen und Drucke bindend wäre. Man könnte also vermuten, dass wir die Auffassung vertreten, dass eine Lösung, die unter bestimmten Bedingungen etwa als ideal physikalisch angesprochen wurde, stets d. h. bei allen Temperaturen und Drucken, ein ideales physikalisches Gemisch sein müsste. Das ist aber durchaus nicht der Fall.

Ziehen wir zur Erläuterung ein Beispiel heran. Schulze[1]) hat gefunden, dass bei höheren Temperaturen die Dampfdruckisothermen von

[1]) Ann. d. Physik **59**, 73 (1919).

Toluol-Benzolmischungen geradlinig verlaufen. Hieraus ziehen wir den berechtigten Schluss, dass im entsprechenden Temperaturbereich das System Toluol-Benzol ein ideales physikalisches Gemisch ist. Bei niedrigeren Temperaturen konstatierte er hingegen eine ausgesprochene Abweichung vom geradlinigen Verlauf. Diese Abweichung kann rein thermodynamisch auf verschiedene Weise erklärt werden. Erstens durch den mit der Temperaturabnahme verbundenen Übergang des Systems aus dem idealen in den nichtidealen Zustand, somit unter Ausschluss chemischer Prozesse, zweitens lediglich durch chemische Vorgänge, die bei diesen niedrigeren Temperaturen in messbarer Weise auftreten, und drittens endlich durch beide Ursachen zugleich. Welcher dieser drei Einflüsse der wirklich massgebende ist, kann die Thermodynamik nicht ohne weiteres entscheiden. Wir müssen uns also nach Erscheinungen ausserhalb der Thermodynamik umsehen, die uns die obige Wahl zu treffen gestatten.

Allem Anschein nach handelt es sich nun bei dem erwähnten Beispiel um eine Assoziation des Toluols. In diesem Falle gehört also das System Toluol-Benzol bei niedrigeren Temperaturen in die Gruppe der idealen physikalisch-chemischen Mischungen, während es bei höheren Temperaturen der Gruppe der idealen physikalischen Mischungen zuzurechnen ist.

Allgemein können wir also sagen: Unter demselben Druck kann eine Mischung, die bei einer bestimmten Temperatur einer bestimmten der vier Gruppen der Mischungen angehört, bei einer anderen Temperatur einer anderen derselben angehören.

Ebenso gilt der Satz: Bei einer und derselben Temperatur kann eine Mischung, die unter einem bestimmten Druck einer Gruppe angehört, unter einem anderen Druck einer anderen angehören. —

Schliesslich wollen wir in wenigen Worten die Stellung einiger Forscher zu unserer Klassifikation der Mischungen andeuten.

Van der Waals, van Laar, Washburn und viele andere dürften sich im grossen und ganzen mit der von uns vorgeschlagenen Einteilung einverstanden erklären. In der Hauptsache rührt ja diese Einteilung von den genannten Forschern her.

Dolezalek und dessen Schule dürften hingegen nur unsere idealen Mischungen gelten lassen. Sie sprechen somit den nichtidealen physikalischen und den nichtidealen physikalisch-chemischen Mischungen die Wirklichkeit ab. Aus unserer Theorie wird sich demnach die thermodynamische Theorie der Dolezalekschen Auffassung

ergeben, wenn wir aus derselben alle Untersuchungen ausmerzen, die sich auf nichtideale Systeme beziehen.

Drucker vertritt ebenfalls die Ansicht, dass es keine nichtidealen Mischungen gibt. Doch weicht seine Ansicht insofern von der Dolezalekschen ab, als er die Realität der normalen Stoffe, wenigstens in dem Umfange, in dem sie fast allgemein angenommen wird, leugnet. Die thermodynamischen Grundlagen zur Aufstellung einer seiner Auffassung entsprechenden Theorie sind aber auch in unserer Arbeit enthalten.

Welcher dieser drei Standpunkte der wahre, d. h. der der Wirklichkeit entsprechende ist, kann nur die Erfahrung entscheiden.

Meine Ansicht ist die, dass die van der Waalssche Auffassung den berechtigsten Anspruch auf Realität erhebt. Ich werde später diese Stellungnahme durch eine Reihe von Tatsachen zu rechtfertigen suchen. Vorderhand will ich aber nicht die Möglichkeit bestreiten, dass künftige Untersuchungen mich eventuell zu einem Standpunktswechsel veranlassen könnten. Jedenfalls wäre es für die Wissenschaft weit wünschenswerter und vorteilhafter, wenn statt des van der Waalsschen oder Druckerschen der Dolezaleksche Mechanismus den Sieg davon trüge. Leider ist aber nicht immer das Einfachere das Wirkliche. Auch scheinen gewisse Tatsachen, die wir weiter unten anführen, gegen die Dolezaleksche Theorie zu sprechen.

Methoden zur Bestimmung der Normalität reiner Stoffe.

Die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung der Normalität reiner Stoffe beruhen alle, soweit ich sie kenne, auf unzureichender theoretischer Grundlage. Meistens sind es mehr oder minder empirische Beziehungen, die zum Kriterium der molekularen Assoziation oder Nichtassoziation der Stoffe verwendet werden. Charakteristisch ist auch für sämtliche Methoden, dass sie lediglich individuelle Eigenschaften der Stoffe verwerten. Das Verhalten von Gemischen ist zu jenem Zwecke bisher kaum jemals herangezogen worden. Weiterhin führen die verschiedenen bekannten Verfahren zu meist sich widersprechenden Ergebnissen. Auch gewährt keines von ihnen die Möglichkeit, die Normalität eines Stoffes einwandfrei festzustellen. Wir besitzen eben kein zuverlässiges Mittel, den Assoziationsgrad der Stoffe sicher zu bestimmen und sind somit ausserstande, einen geringen Assoziationsgrad von reiner Normalität zu unterscheiden.

Und doch ist die Ermittlung der Normalität oder Nichtnormalität der Stoffe von fundamentalster Bedeutung. Ohne eine genaue

Kenntnis des Molekularzustandes der Komponenten, die ein Gemisch zusammensetzen, können wir keine sicheren Schlüsse in bezug auf sein thermodynamisches Verhalten ziehen. Je nachdem es sich nämlich um normale oder anomale Komponenten handelt, sind die Gleichgewichts- und Reversibilitätsbedingungen des Gemisches recht verschieden.

Die in dieser Arbeit entwickelte thermodynamische Theorie der Mischungen liefert uns nun mehrere völlig sichere Methoden zur einwandfreien Bestimmung der Normalität der Stoffe.

Bevor wir aber zur Besprechung derselben übergehen, wollen wir noch auf zwei wichtige Punkte hinweisen.

Wie wir bereits im ersten Teil dieser Arbeit angaben, versteht man unter normalen Stoffen, seien sie fest, flüssig oder gasförmig, Stoffe, die unter den gegebenen Bedingungen der Temperatur und des Druckes aus einer einzigen Molekülgattung bestehen. Dort lenkten wir auch bereits die Aufmerksamkeit darauf, dass Stoffe, die sich unter gewissen Bedingungen normal verhalten, es unter anderen nicht zu tun brauchen. Hieraus erwächst die Notwendigkeit, genau zu ermitteln, innerhalb welcher Grenzen der Temperatur und des Druckes der betreffende Stoff sich normal verhält. Jede Aussage über den Molekularzustand eines reinen Stoffes fordert mithin eine genaue Angabe des Temperatur- und Druckintervalls, innerhalb welcher der Molekularzustand untersucht wurde und als bekannt vorausgesetzt werden darf.

Die Methoden, die wir hier besprechen werden, beruhen sämtlich auf der Untersuchung des Verhaltens von Gemischen. Damit nun die Komponenten eines Gemisches mit Sicherheit als normal gelten können, ist es offenbar erforderlich, dass sowohl der physikalische, als auch der chemische Mischungswärmeanteil Null sind, denn nur dann stellt das System eine ideale physikalische Mischung dar, hinreichende Garantie für die Normalität der Komponenten. Idealität und Ausschluss chemischer Vorgänge sind aber am ehesten bei Gemischen zu erwarten, die aus chemisch verwandten Stoffen bestehen. Als allgemeine Richtschnur empfiehlt es sich also bei systematischen und speziellen Untersuchungen über Normalität, als Komponenten der Gemische vor allem Glieder homologer Reihen oder Substitutionsprodukte zu wählen. Erst nachdem man sich von dem normalen Verhalten derartiger äusserst nahe verwandten Stoffe überzeugt hat, sollte man zur Prüfung des Verhaltens weniger affiner Verbindungen übergehen.

1. Methode der Temperaturmessung.

Es ist dies wohl die denkbar einfachste Methode der Normalitätsprüfung der Stoffe. Sie reduziert sich auf Temperaturmessungen.

Wie wir im ersten und noch eingehender in diesem Teil nachweisen, ist ein Gemisch als ideal physikalisch anzusehen, wenn die Mischungswärme des Systems bei allen möglichen Mischungsverhältnissen der Komponenten Null ist. Beobachten wir demnach bei der Vermischung zweier chemisch analoger Verbindungen keine Temperaturänderung, so sind beide Komponenten normal. Durch derartige Messungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drucken kann man dann leicht die Temperatur- und Druckgrenzen bestimmen, innerhalb welcher die beiden Stoffe aus einer einzigen Molekülgattung bestehen. Damit ist natürlich nicht gesagt, dass die festgestellten Grenzen gleichzeitig für beide Verbindungen gelten werden. Erst durch die Untersuchung jedes dieser beiden Stoffe mit anderen Homologen oder ähnlich konstituierten Verbindungen gelingt es, den Normalitätsbereich eines jeden zu bestimmen.

Oft mag nun die untere Temperaturgrenze beim absoluten Nullpunkt liegen. Vielfach dürfte dies aber nicht der Fall sein. Dann ist es sicherlich empfehlenswert, unterhalb jener Temperatur die Stufen und den Grad der Assoziation des betreffenden Stoffes zu ermitteln und die Gleichgewichtskonstanten, die jene Polymerisationsstufen regeln, zu berechnen. Nur auf diese Weise erlangen wir eine genügende Kenntnis des molekularen Verhaltens des Stoffes über die ganze Temperaturskala.

Treten beim Vermischen geringe Temperaturdifferenzen auf, so erscheint es zweckmässig, die an dritter Stelle folgende Methode der Dampfdruckmessung zum Vergleich heranzuziehen, um festzustellen, ob die den Temperaturunterschied bedingende Assoziation — meist wird es sich bei homologen Verbindungen um eine solche handeln — so gering ist, dass man sie in erster Annäherung vernachlässigen kann.

Es sei übrigens betont, dass das Ausbleiben einer Temperaturänderung bei der Vermischung nur dann ein Kriterium der Normalität der Komponenten ist, wenn Mischung und Komponenten demselben Aggregatzustand angehören. Die Modifikationen, die in die Methode einzuführen sind, wenn verschiedene Aggregatzustände in Betracht kommen, ergeben sich leicht aus der Überlegung, dass die mit dem Übergang des Aggregatzustandes der Komponente in den der Mischung

verbundene Wärmetönung bei idealen physikalischen Gemischen streng proportional der Menge der betreffenden Komponente und unabhängig von der Art, Zahl und Menge der übrigen Komponenten ist.

2. Methode der Volummessung.

Fast ebenso einfach wie die der Temperaturmessung ist die nun folgende Methode der Volummessung.

Wie wir im zweiten Teil, S. 30, nachgewiesen haben, ist das Volumen einer idealen physikalischen Mischung in einem bestimmten Aggregatzustand gleich der Summe der Volumina der die Mischung bildenden Komponenten in gleichem Aggregatzustand. Wann auch immer diese Beziehung innerhalb bestimmter Druck- und Temperaturintervalle und bei verschiedenen Mischungsverhältnissen erfüllt ist, sind die Komponenten der Mischung normal.

Handelt es sich aber um Mischungen, deren Komponenten teilweise oder insgesamt einer von der der Mischung verschiedenen Formart angehören, so ist bei ideal physikalischen Mischungen, die beobachtete Volumdifferenz gleich der Summe der Volumdifferenzen, die sich aus der Überführung der in von dem der Mischung verschiedenem Aggregatzustand befindlichen Komponenten in den der Mischung ergeben. Und zwar muss die totale Volumänderung eine lineare homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen jener Komponenten sein. Bezeichnen wir also das Gesamtvolumen der Mischung mit V, die der einzelnen Komponenten, die sich in demselben Aggregatzustand wie die Mischung befinden, mit V_1, V_2, ..., ihre Molzahlen mit N_1, N_2, ..., die Volumina derjenigen Komponenten, die einen von dem der Mischung verschiedenen Aggregatzustand besitzen mit v_1, v_2, ... und ihre Molzahlen mit n_1, n_2, ..., so wird die totale Volumdifferenz ΔV bei der Vermischung, also die Grösse

$$\Delta V = V - (N_1 V_1 + N_2 V_2 + \cdots + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \cdots),$$

im Falle einer idealen physikalischen Mischung gleich sein:

$$\Delta V = n_1 \Delta v_1 + n_2 \Delta v_2 + \cdots,$$

worin Δv_1, Δv_2, ... nur vom Druck und von der Temperatur, dagegen nicht von den Molzahlen abhängen.

Diese Beziehung kann unter anderem dazu dienen, die Normalität fester Stoffe, die in metastabilem, flüssigem Zustand nicht erhältlich sind, in flüssiger Mischung zu ermitteln.

3. Methode der Dampfdruckmessung.

Eine weitere interessante Methode zur Feststellung der Normalität von Flüssigkeiten und festen Stoffen ist die der Dampfdruckbestimmung. Im Falle von Gemischen, deren physikalischer und chemischer Mischungswärmeanteil Null und somit deren Komponenten normal sind, hat die molekulare Dampfdruckisotherme einen geradlinigen Verlauf. Diese Geradlinigkeit ist somit ein hinreichender Beleg dafür, dass die Komponenten normale Konstitution besitzen. Natürlich genügt bei diesem Verfahren die Messung des totalen Dampfdrucks der Mischung, da der geradlinige Verlauf des Gesamtdrucks, nach der Margules-Duhemschen Beziehung, für die Geradlinigkeit der Einzelspannungen bürgt.

4. Methode der Gefrierpunktserniedrigung.

Diese Methode beruht auf den im vierten Teil abgeleiteten Beziehungen:

$$T = \frac{r_1}{\frac{r_1}{T} - R \ln c_1}$$

und

$$\ln c_1 = -\frac{[r_0 + (c_s - c_l)\, T_0]\,(T_0 - T)}{R T_0 T} - \frac{c_s - c_l}{R} \ln \frac{T}{T_0}.$$

Die erste dieser Gleichungen ist unter der Voraussetzung gültig, dass die Schmelzwärme des gelösten Stoffes r_1 konstant ist. T_0 bedeutet dessen stabile Schmelztemperatur.

Die zweite geht von der Annahme aus, dass die Schmelzwärme r_1 des gelösten Stoffes in der Form

$$r_1 = r_0 + (c_s - c_l)\,(T_0 - T)$$

darstellbar ist, worin r_0 dessen Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur T_0 und c_s und c_l, die Molekularwärmen in festem und flüssigem Zustand, konstante Grössen sind.

Allgemeiner als die oben gegebenen Beziehungen ist die im vierten Teil abgeleitete Formel

$$c_1 = \frac{\pi_1}{P_1},$$

worin π_1 und P_1 die Dampfdrucke im festen stabilen und im flüssigen metastabilen Zustand des gelösten reinen Stoffes bezeichnen, dessen molekulare Konzentration in der Lösung c_1 ist.

Obige Formeln gelten bekanntlich für ideale physikalische Ge-

mische. Gehorcht demnach ein System einer derselben, so sind dessen Komponenten in der Lösung, also sowohl das Lösungsmittel wie auch der gelöste Stoff, normal konstituierte Stoffe.

Auf andere brauchbare Verfahren zur Feststellung der Normalität der Stoffe in kondensierten Mischungen wollen wir noch flüchtig hinweisen.

Besteht eine Lösung aus zwei normalen Stoffen, so ist der osmotische Druck π des als gelöst betrachteten Stoffes, wenn das Gemisch ein ideal physikalisches ist

$$\pi = -\frac{RT}{v}\ln(1-c_1)$$

oder genauer

$$\pi - \frac{1}{2}\alpha\pi = -\frac{RT}{v}\ln(1-c_1).$$

Gehorcht also der osmotische Druck eines in Lösung befindlichen Stoffes einer dieser beiden Beziehungen, so sind die Komponenten der Lösung als annähernd normal anzusehen.

Bei Gaslösungen ist das hinreichende Kriterium für den monomolekularen Zustand der Lösung und mithin des darin enthaltenen Gases die Gültigkeit der Dolezalekschen Beziehung in bezug auf den Dampfdruck des Lösungsmittels.

Weiterhin muss, wenn die Mischung und deren Komponenten demselben Aggregatszustand angehören, die Wärmekapazität der Mischung genau gleich sein der Summe der Wärmekapazitäten der Komponenten. Kommen verschiedene Aggregatszustände in Betracht, so hat man die entsprechenden im dritten Teil unter der Überschrift: „Die Molekularwärmen der Mischungen“ abgeleiteten Beziehungen anzuwenden.

Wichtige Bemerkungen.

Die hier behandelten Methoden zur Ermittlung der Normalität reiner Stoffe sind nicht nur insofern bedeutungsvoll, als wir in ihnen Verfahren erblicken dürfen, die den monomolekularen Zustand der Stoffe einwandfrei zu bestimmen gestatten, sondern auch insofern, als die mittels dieser Methoden gewonnenen Resultate uns erlauben, die bisher üblichen Verfahren auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit hin zu prüfen. Im Falle einer Nichtübereinstimmung der Ergebnisse können wir eventuell die mehr oder minder empirischen Formeln, auf denen jene Verfahren beruhen, zweckentsprechend ab-

ändern und so neue wichtige, genau gültige Beziehungen erhalten, die möglicherweise zu wertvollen molekulartheoretischen Betrachtungen Anlass geben können. Jedenfalls ist das Bedürfnis, eine streng gültige empirische Beziehung theoretisch zu begründen, weit grösser als eine Relation, über deren Gültigkeit und Tragweite wir nicht allzu genau unterrichtet sind.

Das soeben Gesagte gilt vielleicht in noch höherem Grade von dem Assoziationsgrad der anomalen Stoffe. Auch hier liegen im allgemeinen nur empirische Beziehungen vor, deren Vertrauenswürdigkeit nichts weniger als gross ist. Die Methoden, die wir im dritten Teil angegeben haben, liefern uns hingegen sichere Mittel, den Molekularzustand anomaler Stoffe mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Es ist darum eine dankenswerte Aufgabe, die Ergebnisse der von Dolezalek und von mir vorgeschlagenen und jetzt thermodynamisch streng begründeten Methoden mit denen jener Verfahren zu vergleichen. Die eventuell korrigierten Beziehungen bilden dann wiederum eine sichere Unterlage für molekularkinetisch und thermodynamisch orientierte Forschungen.

Auf diese Weise dürfte es unserer Wissenschaft gelingen, das Brauchbare vom Unbrauchbaren zu scheiden, und so dieses wichtige Kapitel der physikalischen Chemie, das noch heute einen so wenig befriedigenden Eindruck macht, auf sicherer theoretischer Grundlage neu aufzubauen.

Überblicken wir die bisher gewonnenen Ergebnisse unserer Arbeit in bezug auf die künftige Entwicklung der physikalischen Chemie der Gemische, so lassen sich unschwer die nächsten und dringendsten Aufgaben dieses Forschungsgebietes erkennen.

Eine erste und wichtige Untersuchungsreihe besteht zweifellos darin, die reinen Stoffe auf ihre Normalität hin zu prüfen und festzustellen, innerhalb welcher Grenzen der Temperatur und des Druckes der monomolekulare Zustand als gültig anzusehen ist. Denn erst wenn kein Zweifel über die normale Beschaffenheit der eine Mischung bildenden Komponenten besteht, kann man mit einiger Sicherheit aus dem Verhalten der ersteren Schlüsse in bezug auf die darin stattfindenden physikalischen und chemischen Prozesse ziehen.

So ergibt es sich ohne weiteres, dass, wenn die molekulare Dampfdruckisotherme eines binären aus normalen Stoffen gebildeten Gemisches konkav nach unten gekrümmt ist, die vorliegende Lösung zweifellos eine nichtideale Mischung ist. Ob sie freilich eine rein physikalische oder eine physikalisch-chemische Konstitution besitzt,

lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Ist die Dampfdruckisotherme konvex nach unten gekrümmt, so lässt sich dagegen nicht ohne weiteres behaupten, dass es sich um ein physikalisch-chemisches Gemisch handelt. Zur Entscheidung müssen dann andere Kriterien herangezogen werden. Derartige Merkmale werden wir später kennen lernen.

Ebenso dringend und wichtig ist die genaue Ermittlung der Assoziationskonstanten anomaler Stoffe. Ihre genaue Kenntnis gestattet nicht nur die Gleichgewichtsbedingungen von Systemen aufzustellen, die sie als Komponenten enthalten, sondern auch die Gewinnung von neuen physiko-chemischen Gesetzen, die an die molekulare Zusammensetzung der reinen Stoffe anknüpfen.

Die genaue Kenntnis der inneren Beschaffenheit und des molekularen Zustandes der Stoffe und Gemische ist überhaupt von nicht zu übersehender Tragweite für die Entwicklung der gesamten physikalischen Chemie. Erst auf Grund derartiger zuverlässiger Untersuchungen kann man wichtige Probleme dieser Wissenschaft mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen. Viele Eigenschaften der Gemische werden erst dann auf ihre genaue Additivität hin geprüft werden können, so die Fluidität, die Dielektrizitätskonstante, die Molekularrefraktion, die Oberflächenspannung und viele andere. Es steht auch zu hoffen, dass den Erwartungen widersprechende Ergebnisse einen günstigen rückwirkenden Einfluss auf unsere theoretischen Ansichten über jene Eigenschaften ausüben, und eventuell Anlass zu ihrer erneuten theoretischen Bearbeitung geben werden.

Die vorliegende thermodynamische Theorie der Gemische jeglicher Konzentration enthält somit ein äusserst reichhaltiges Programm künftiger physikalisch-chemischer Forschungen.

Zugleich weist sie mit allem Nachdruck darauf hin, dass der Weg, den unsere Wissenschaft in der letzten Zeit gegangen ist, ein im Prinzip irrationeller war, insofern sie nämlich statt vom Einfacheren zum Zusammengesetzteren fortzuschreiten, die umgekehrte Richtung eingeschlagen und mit Zähigkeit daran festgehalten hat. Wir sehen nämlich, dass die physikalische Chemie der letzten Jahrzehnte ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf wässerige Lösungen, also auf höchst komplizierte Systeme gerichtet hält, während weit einfachere Systeme, wie Gemische organischer Stoffe usw., eine recht stiefmütterliche Behandlung erfahren haben.

Die natürliche Reihenfolge in der Untersuchung der Gemische dürfte folgende sein:

1. Systematisches Studium der idealen physikalischen Gemische.
2. Systematisches Studium der idealen physikalisch-chemischen Gemische.
3. Systematisches Studium der nichtidealen physikalischen Gemische.
4. Systematisches Studium der nichtidealen physikalisch-chemischen Gemische.

Selbstverständlich wäre die Forderung, dieses Programm streng einzuhalten, undurchführbar und nicht einmal der Wissenschaft förderlich. Es wäre aber zweifellos von grossem Gewinn, endlich neben den verwickelteren Systemen auch mit Fleiss einfacher gebaute zu untersuchen.

Einige Bemerkungen zu unserer Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen.

Wir haben im ersten Teil dieser Arbeit die Gleichgewichtsbedingungen eines beliebigen Systems lediglich in bezug auf die Stoffänderungen im System abgeleitet, die durch den Austausch zwischen den Phasen erfolgen. Hingegen blieben dort die Gleichgewichtsbedingungen in bezug auf die Stoffänderungen unberücksichtigt, die durch chemische Vorgänge innerhalb der Phasen bedingt werden. Wir wollen jetzt diese Lücke ausfüllen.

Gleichzeitig wollen wir aber die thermodynamischen Bedingungen des Stoffaustausches zwischen den Phasen etwas allgemeiner behandeln und zwar:

1. unter der Voraussetzung, dass der Zustand der reinen Komponenten, durch deren Vermischung die einzelnen Phasen entstehen, nicht mehr der bei dem im System herrschenden Druck und der ihm zukommenden Temperatur physikalisch stabile zu sein braucht. Je nach der Phase, die wir betrachten, wollen wir uns also das Recht vorbehalten, stabile oder metastabile Zustände der reinen Komponenten zum Ausgangspunkt zu wählen.

2. unter der Voraussetzung, dass von der jetzigen Betrachtung Systeme mit gasförmigen Phasen nicht länger ausgeschlossen bleiben sollen, da dank der Nernstschen Untersuchungen über die Gasentartung der Entropiewert der Gase bis zum absoluten Nullpunkt hinab wohldefiniert ist.

Es ist dann das thermodynamische Potential des Systems

$$\Phi = [n'_1\varphi'_1 + n'_2\varphi'_2 + \cdots + \sigma' + RT(n'_1 \ln c'_1 + n'_2 \ln c'_2 + \cdots)] + [n''_1\varphi''_1 + n''_2\varphi''_2 + \cdots + \sigma'' + RT(n''_1 \ln c''_1 + n''_2 \ln c''_2 + \cdots)] + \cdots$$

Steht das System unter einem relativ hohen Druck, so sind die molekularen Potentiale φ der reinen Komponenten, auf welchen Aggregatzustand sie sich auch beziehen mögen, Funktionen der Temperatur und des Drucks. Steht aber das System unter einem relativ niedrigen Druck, so sind die molekularen Potentiale φ der Komponenten, falls sie sich auf kondensierte Zustände beziehen, wohl noch von der Temperatur abhängig, aber so gut wie unabhängig vom Druck, falls sie sich hingegen auf den Gaszustand beziehen, wiederum sowohl vom Druck, wie von der Temperatur abhängig.

Die Gleichgewichtsbedingungen bezüglich des Stoffüberganges zwischen den einzelnen Phasen lauten dann wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1' + \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + RT \ln c_1' &= \varphi_1'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial n_1''} + RT \ln c_1'' = \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_\alpha' + \frac{\partial \sigma'}{\partial n_\alpha'} + RT \ln c_\alpha' &= \varphi_\alpha'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial n_\alpha''} + RT \ln c_\alpha'' = \cdots \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Diese Gleichungen gehen in das Formelsystem (19) des ersten Teiles über, wenn wir

$$\begin{aligned} \varphi_1' &= \varphi_1'' = \cdots \\ &\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots \\ \varphi_\alpha' &= \varphi_\alpha'' = \cdots \end{aligned}$$

setzen, d. h. wenn wir annehmen, dass bei der Bildung aller Phasen des Systems jede Komponente stets in dem gleichen Aggregatzustand verwendet wurde, der übrigens, wie wir nachträglich hinzufügen wollen, nicht einmal der physikalisch stabile zu sein braucht. —

Schliessen wir bei der Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen den Stoffaustausch einer Phase mit den benachbarten aus, und berücksichtigen wir lediglich die chemischen Prozesse innerhalb der somit als von der anderen isoliert gedachten Phase, so erhalten wir aus dem Ausdruck für das thermodynamische Potential der betreffenden Phase, sagen wir der i-ten,

$$\Phi^i = n_1^i \varphi_1^i + n_2^i \varphi_2^i + \cdots + \sigma^i + RT(n_1^i \ln c_1^i + n_2^i \ln c_2^i + \cdots),$$

je nach der Anzahl der chemischen Reaktionen in derselben, eine kleinere oder grössere Anzahl Gleichgewichtsbedingungen von der Form:

$$\sum \nu \ln c = \ln K,$$

worin K, je nachdem es sich um ideale oder nichtideale Gemische handelt, den Ausdrücken (92) oder (99) des ersten Teiles analoge Werte annimmt.

Drückt man in diesen Beziehungen die molekularen Konzentrationen der Komponenten in der Phase, mittels des Formelsystems (1), durch die Konzentrationen in anderen Phasen aus, so erhalten wir den obigen Formeln analog gebildete Ausdrücke, die uns lehren, dass jede chemische Reaktion in einer bestimmten Phase genau dieselbe Reaktion — mit allerdings anderen Gleichgewichtskonstanten — in allen übrigen Phasen bedingt. Es ist daher theoretisch unmöglich, dass eine Reaktion, die in einer Phase vor sich geht, sich nicht gleichzeitig in allen übrigen Phasen abspielt. Die Gleichgewichtskonstanten für den gleichen chemischen Vorgang können allerdings in einigen Phasen solche Werte annehmen, dass der Vorgang darin praktisch keine Rolle mehr spielt.

Die Reversibilitätsbedingung in bezug auf den Stoffaustausch zwischen den Phasen.

Die allgemeine Bedingung für die Verschiebung des Gleichgewichts eines heterogenen Systems, die wir im ersten Teil dieser Arbeit gegeben haben, ist einer sehr wesentlichen vereinfachenden Umformung fähig.

Wir knüpfen die jetzigen Betrachtungen an den soeben entwickelten sehr allgemeinen Ausdruck für das thermodynamische Potential eines System an.

Das totale Differential für Φ lautet dann

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=\beta}\left[\left(\varphi_1^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + RT\ln c_1^i\right)dn_1^i\right.$$

$$\left. + \cdots + \left(\varphi_\alpha^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} + RT\ln c_\alpha^i\right)dn_\alpha^i\right].$$

Die Variation dieses Ausdruckes ergibt mit Rücksicht auf die Gültigkeit der folgenden Beziehungen:

$$\delta T = 0; \quad \delta p = 0;$$

$$\delta(n_1' + \cdots + n_1^\beta) = 0; \quad \cdots\cdots; \quad \delta(n_\alpha' + \cdots + n_\alpha^\beta) = 0;$$

die Reversibilitätsbedingung:

$$\left.\begin{aligned} -\delta S dT + \delta V dp + \sum_{i=1}^{i=\beta} \Big[\delta\Big(\varphi_1^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + RT \ln c_1^i\Big) dn_1^i \\ + \cdots + \delta\Big(\varphi_\alpha^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} + RT \ln c_\alpha^i\Big) dn_\alpha^i \Big] = 0. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die angedeuteten Variationen sind bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vorzunehmen.

Da die molekularen thermodynamischen Potentiale φ der reinen Komponenten nur von T und p abhängen, so wird

$$\delta \varphi_1' = \cdots = \delta \varphi_\alpha^\beta = 0. \quad (3)$$

Weiterhin ist

$$\left.\begin{aligned} &\delta \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} dn_1^i + \cdots + \delta \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} dn_\alpha^i \\ &= \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^{i\,2}} dn_1^i \delta n_1^i + \cdots + \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^i \partial n_\alpha^i} dn_1^i \delta n_\alpha^i \\ &+ \quad \cdots \quad + \\ &+ \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^i \partial n_\alpha^i} dn_\alpha^i \delta n_1^i + \cdots + \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_\alpha^{i\,2}} dn_\alpha^i \delta n_\alpha^i \end{aligned} \right\} \\ &= \left\{ \begin{aligned} &\Big(\frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^{i\,2}} dn_1^i + \cdots + \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^i \partial n_\alpha^i} dn_\alpha^i\Big) \delta n_1^i \\ &+ \quad \cdots \quad + \\ &+ \Big(\frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^i \partial n_\alpha^i} dn_1^i + \cdots + \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_\alpha^{i\,2}} dn_\alpha^i\Big) \delta n_\alpha^i \end{aligned} \right\} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass die Summen in den runden Klammern einzeln gleich Null sind.

Bekanntlich ist σ^i eine homogene lineare Funktion ersten Grades der Molzahlen der Komponenten der i-ten Phase. Es ist somit

$$\sigma^i = n_1^i \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + \cdots + n_\alpha^i \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i},$$

folglich

$$d\sigma^i = d\Big(n_1^i \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i}\Big) + \cdots + d\Big(n_\alpha^i \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i}\Big)$$

oder

$$\begin{aligned} d\sigma^i = &\Big(\frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} dn_1^i + \cdots + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} dn_\alpha^i\Big) \\ &+ \Big(n_1^i d \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + \cdots + n_\alpha^i d \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i}\Big). \end{aligned}$$

Sehen wir momentan von der Homogenität der Funktion σ^i ab, betrachten wir sie also, bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, als nicht weiter charakterisierte Funktion der Molzahlen:

$$\sigma^i = f(n_1^i, \quad \cdots, \quad n_\alpha^i),$$

und bilden wir das totale Differential, so erhalten wir

$$d\sigma^i = \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i}\, dn_1^i + \cdots + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} dn_\alpha^i.$$

Führen wir diesen Wert in die obige Beziehung ein, so ergibt sich

$$n_1^i d\,\frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + \cdots + n_\alpha^i d\,\frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} = 0,$$

woraus folgt, dass die in dieser Gleichung vorkommenden Differentiale einzeln gleich Null sein müssen. Wir haben also

$$\frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^{i\,2}}\, dn_1^i + \cdots + \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_1^i \partial n_\alpha^i}\, dn_\alpha^i = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_\alpha^i \partial n_1^i}\, dn_1^i + \cdots + \frac{\partial^2 \sigma^i}{\partial n_\alpha^{i\,2}}\, dn_\alpha^i = 0.$$

Führen wir diese Ausdrücke in (4) ein, so wird

$$\partial \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i}\, dn_1^i + \cdots + \partial \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i}\, dn_\alpha^i = 0. \tag{5}$$

Was endlich die Summe

$$\partial \ln c_1^i dn_1^i + \cdots + \partial \ln c_\alpha^i dn_\alpha^i$$

anbetrifft, so können wir dafür schreiben

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{c_1^i}\,\partial c_1^i dn_1^i + \cdots + \frac{1}{c_\alpha^i}\,\partial c_\alpha^i dn_\alpha^i \\
&= \left[(n_1^i + \cdots + n_\alpha^i)\,\partial \frac{1}{n_1^i + \cdots + n_\alpha^i} + \frac{\partial n_1^i}{n_1^i}\right] dn_1^i + \cdots \\
&+ \left[(n_1^i + \cdots + n_\alpha^i)\,\partial \frac{1}{n_1^i + \cdots + n_\alpha^i} + \frac{\partial n_\alpha^i}{n_\alpha^i}\right] dn^\alpha \\
&= \left(\frac{dn_1^i}{n_1^i} - \frac{d(n_1^i + \cdots + n_\alpha^i)}{n_1^i + \cdots + n_\alpha^i}\right) \partial n_1^i + \cdots \\
&+ \left(\frac{dn_\alpha^i}{n_\alpha^i} - \frac{d(n_1^i + \cdots + n_\alpha^i)}{n_1^i + \cdots + n_\alpha^i}\right) \partial n_\alpha^i \\
&= d \ln c_1^i \partial n_1^i + \cdots + d \ln c_\alpha^i \partial n_\alpha^i.
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Mit Rücksicht auf (5), (3) und (6) nimmt die Reversibilitätsbedingung (2) die folgende endgültige Form an:

$$-\delta S dT + \delta V dp + RT \sum_{i=1}^{i=\beta} (d \ln c_1^i \delta n_1^i + \cdots + d \ln c_\alpha^i \delta n_\alpha^i) = 0.$$

Wir werden in den nächsten Teilen dieser Arbeit sehr häufig von dieser wichtigen Beziehung Gebrauch machen.

Die Reversibilitätsbedingung in bezug auf chemische Reaktionen innerhalb einer Phase.

Aus unserem Ausdruck für das thermodynamische Potential einer Phase, etwa der i-ten, ergibt sich folgender Wert des totalen Differentials:

$$d\Phi^i = -S^i dT + V^i dp + \left(\varphi_1^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + RT \ln c_1^i\right) dn_1^i + \cdots$$
$$+ \left(\varphi_\alpha^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} + RT \ln c_\alpha^i\right) dn_\alpha^i.$$

Die Variation bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ergibt:

$$-\delta S^i dT + \delta V^i dp + \left[dn_1^i \delta \left(\varphi_1^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + RT \ln c_1^i\right) + \cdots\right.$$
$$\left. + dn_\alpha^i \delta \left(\varphi_\alpha^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} + RT \ln c_\alpha^i\right)\right] + \left[\left(\varphi_1^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_1^i} + RT \ln c_1^i\right) d\delta n_1^i + \cdots\right.$$
$$\left. + \left(\varphi_\alpha^i + \frac{\partial \sigma^i}{\partial n_\alpha^i} + RT \ln c_\alpha^i\right) d\delta n_\alpha^i\right] = 0.$$

Setzen wir nun entsprechend dem chemischen Vorgang, der sich in der Phase abspielt,

$$\delta S^i : \delta V^i : \delta n_1^i : \cdots : \delta n_\alpha^i = \frac{r^i}{T} : \Delta v^i : \nu_1^i : \cdots : \nu_\alpha^i,$$

— hierbei können einzelne ν Null sein, nämlich dann, wenn die Phase Komponenten enthält, die sich nicht an der chemischen Reaktion beteiligen — so wird mit Rücksicht auf (5), (3) und (6), und weiterhin darauf, dass auf Grund obiger Proportion

$$d\nu_1^i = \cdots = d\nu_\alpha^i = 0$$

ist,

$$-\frac{r^i}{T} dT + \Delta v^i dp + RT d(\nu_1^i \ln c_1^i + \cdots + \nu_\alpha^i \ln c_\alpha^i) = 0$$

oder, wenn wir, wie üblich,

$$\nu_1^i \ln c_1^i + \cdots + \nu_\alpha^i \ln c_\alpha^i = \ln K^i$$

setzen, worin also K^i die sogenannte Gleichgewichtskonstante unserer Reaktion bezeichnet,

$$-\frac{r^i}{RT^2}dT + \frac{\Delta v^i}{RT}dp + d\ln K^i = 0.$$

Für konstanten Druck erhält man hieraus

$$\frac{\partial \ln K^i}{\partial T} = \frac{r^i}{RT^2}$$

und für konstante Temperatur

$$\frac{\partial \ln K^i}{\partial p} = -\frac{\Delta v^i}{RT},$$

Beziehungen, die auf anderen Wegen Planck[1]) und bereits vor ihm van Laar[2]) abgeleitet haben.

Über ideale physikalische Gemische.

Die Gleichgewichtsbedingungen des Systems:

n_1', n_2'	n_1'', n_2''
Nichtideale physikalische Mischung, flüssig	Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

lauten, wenn die Komponenten in reinem Zustande und bei der Temperatur des Systems der Einfachheit halber als flüssig vorausgesetzt werden:

$$RT\ln\frac{p_1}{P_1 c_1'} = \frac{\partial}{\partial n_1'}\left(-Q_p' + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p'}{\partial T}dT\right) \tag{7}$$

und

$$RT\ln\frac{p_2}{P_2 c_2'} = \frac{\partial}{\partial n_2'}\left(-Q_p' + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p'}{\partial T}dT\right). \tag{8}$$

Damit diese Beziehungen in die Dolezalekschen Dampfdruckgesetze übergehen, ist offenbar notwendig, dass der Ausdruck

$$\sigma' = -Q_p' + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p'}{\partial T}dT$$

[1]) Leçons de Thermodynamique, Paris 1913, S. 284.

[2]) Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, 1906, S. 78.

von den Molzahlen n_1' und n_2' unabhängig sei. Da nun Q_p' nur dann von n_1' und n_2' unabhängig ist, wenn Q_p' selbst Null ist, so gehen die obigen Bedingungen in die Dolezalekschen über, wenn gleichzeitig

$$Q_p' = 0 \quad \text{und} \quad \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT = 0$$

sind.

Diese Gleichungen sind jedenfalls annähernd erfüllt, wenn die zwei Komponenten der Mischung chemisch nahe verwandte Stoffe sind. Denn dann dürfte bei allen Temperaturen bis zum absoluten Nullpunkt hinab die Mischungswärme und somit auch das Integral

$$\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{dT} dT$$

Null sein.

Es ist aber auch prinzipiell möglich, dass

$$Q_p' \quad \text{und} \quad \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT$$

für die Temperatur T Null werden, ohne dass Q_p' und somit auch das Integral für alle Temperaturen zwischen 0 und T Null zu sein brauchen.

Stellen wir uns etwa eine nichtideale physikalische Mischung vor, deren Mischungswärme bis zu einer gewissen Temperatur T_u endlich sei und erst von dieser Temperatur aufwärts Null werde. Im Temperaturintervall T_u bis T gehorche ausserdem der Dampf dem Dolezalekschen Gesetz.

Dann ist nach Gleichung (6) des dritten Teils dieser Abhandlung

$$T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT = Q_p' - RT \left(n_1' \ln \frac{P_1}{p_1} c_1' + n_2' \ln \frac{P_2}{p_2} c_2' \right)$$

oder, wenn wir bedenken, dass nach Nernst (siehe auch Seite 617 des ersten Teiles)

$$Q_p = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(n_1' \ln \frac{p_1}{P_1} + n_2' \ln \frac{p_2}{P_2} \right)$$

ist,

$$T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(n_1' \ln \frac{p_1}{P_1} + n_2' \ln \frac{p_2}{P_2} \right) - RT \left(n_1' \ln \frac{P_1}{p_1} c_1' + n_2' \ln \frac{P_2}{p_2} c_2' \right)$$

oder, mit Rücksicht auf die angenommene Gültigkeit des Dolezalekschen Dampfdruckgesetzes,

$$\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p}{\partial T} \, dT = 0.$$

In Worten: Eine nichtideale physikalische Mischung geht für ein bestimmtes Temperaturintervall in eine ideale physikalische Mischung über, wenn in diesem Temperaturintervall sowohl Q_p als auch

$$\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p}{\partial T} \, dT$$

Null werden.

Wir hätten übrigens diesen Satz direkt aus den Gleichgewichtsbedingungen (7) und (8) deduzieren können.

Ob derartige Fälle in der Natur vorkommen, ist natürlich eine andere Frage, die nur die Erfahrung entscheiden kann. Hier kam es uns nur darauf an, die prinzipielle Möglichkeit eines derartigen Übergangs nachgewiesen zu haben. Wir können uns also nicht der Ansicht Cassels[1]) anschliessen, wonach eine Abweichung vom Dolezalekschen Dampfdruckgesetz bei niedrigeren Temperaturen unbedingt auf chemische Vorgänge im System zurückzuführen sei.

Aus unseren Überlegungen lässt sich aber noch eine andere wichtige Schlussfolgerung ziehen, nämlich die, dass nicht allein chemisch analoge Stoffe imstande sind, ideale physikalische Systeme zu bilden. Auch Stoffe, die keine chemische Verwandschaft aufweisen, sind unter bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur befähigt, ideale physikalische Gemische zu liefern.

Soviel ich augenblicklich sehe, zieht die Bedingung $Q_p = 0$ nicht notwendig die andere Bedingung

$$\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p}{\partial T} \, dT = 0$$

als Folge nach sich. Wir können uns also sehr wohl ein System vorstellen, bei dem

$$Q_p = 0 \text{ und } \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p}{\partial T} \, dT \gtrless 0$$

[1]) Zeitschr. f. Physik **2**, S. 71 und 146. — Herr H. Cassel war der erste Forscher, der so liebenswürdig war, meiner Bitte, mir Abdrucke einschlägiger Arbeiten zu senden, Folge zu leisten.

ist. Natürlich wird es sich hierbei um ein bei tiefen Temperaturen nichtideales Gemisch handeln.

Ist Q_p für das Intervall T_u bis T Null, so ist

$$\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT = \int_0^{T_u} \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT = K,$$

worin K eine nur von den Molzahlen der Mischungskomponenten abhängige Konstante bedeutet. Die Gleichgewichtsbedingungen des Systems lauten dann mit Rücksicht auf die früher abgeleitete Abhängigkeit obigen Integrals von den molekularen Konzentrationen wie folgt:

$$p_1 = P_1 c_1' e^{\alpha_1 c_2'^2 + \alpha_2 c_2'^3 + \cdots}$$

und

$$p_2 = P_2 c_2' e^{\beta_1 c_1'^2 + \beta_2 c_1'^3 + \cdots},$$

worin jetzt die α und β von der Temperatur und vom Drucke unabhängige Grössen sind. —

Die im ersten Teil, S. 611, abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen (47) und (48) eines flüssigen Systems, deren Komponenten in reinem Zustand feste Stoffe sind,

$$\ln \frac{p_1}{\pi_1 c_1'} = \frac{w_1}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_1}{\partial T}\,dT$$

und

$$\ln \frac{p_2}{\pi_2 c_2'} = \frac{w_2}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_2}{\partial T}\,dT$$

ergeben mit Rücksicht auf die Beziehung (15) des vierten Teiles

$$\ln \frac{p_1}{\pi_1 c_1'} = \frac{(w_1)_0 (T_1 - T)}{R T_1 T}$$

und

$$\ln \frac{p_2}{\pi_2 c_2'} = \frac{(w_2)_0 (T_2 - T)}{R T_2 T},$$

worin T_1 und T_2 die Schmelztemperaturen und $(w_1)_0$ und $(w_2)_0$ die als von der Temperatur unabhängig angenommenen Schmelzwärmen der beiden Komponenten bedeuten.

Gleichzeitig stellen diese Bezeichnungen eine weitere wichtige Methode zur Ermittelung des Dampfdruckes fester Stoffe dar.

Wir wollen nicht versäumen, bei dieser Gelegenheit auf die, wie mir scheint, äusserst interessante Beziehung hinzuweisen, die wir im

vierten Teile dieser Abhandlung auf Seite 13 abgeleitet haben:

$$c = \frac{\pi}{P}. \tag{9}$$

Dieselbe gestattet nämlich die molekulare Sättigungskonzentration irgend eines festen Stoffes in einer idealen Lösung aus Grössen zu bestimmen, die sich lediglich auf den festen Stoff beziehen. Die gesuchte Konzentration ist also unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und zwar gleich dem Quotienten aus dem Dampfdruck π des betreffenden Stoffes in festem stabilem Zustand und dem Dampfdruck P desselben in flüssigem metastabilem Zustand, beide Dampfdrucke bei der Temperatur der Lösung genommen.

Je mehr die Temperatur der Lösung sich der Schmelztemperatur des darin gelösten festen Stoffes nähert, um so grösser wird im allgemeinen die molekulare Sättigungskonzentration des letzteren, d. h. um so grösser wird die Menge festen Stoffes, die von einer bestimmten Menge des Lösungsmittels aufgenommen wird. Und zwar deshalb, weil mit steigender Temperatur der Quotient $\frac{\pi}{P}$ der Einheit immer näher kommt. Bekanntlich wird nämlich die Differenz $P - \pi$ mit zunehmender Temperatur immer kleiner, allerdings solange man sich unterhalb der Schmelztemperatur des Stoffes befindet.

Für

$$\frac{\pi}{P} = 1,$$

d. h. bei der Schmelztemperatur des gelösten Stoffes, kann von einer bestimmten Menge des Lösungsmittels, wie Formel (9) lehrt, jede beliebige Menge des festen Stoffes aufgenommen werden. Das gleiche gilt für Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur unseres Stoffes. Daraus folgt aber: flüssige Stoffe, die ideale physikalische Lösungen liefern, sind in jedem Verhältnis mischbar. Dieser Satz wurde von uns schon früher auf andere Weise bewiesen.

Die Dolezaleksche Theorie und die Erfahrung.

In seiner Abhandlung „Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen“ [1] stellt Dolezalek die Hypothese auf — Hypothese, die dieser Forscher und dessen Schüler seither durch zahlreiche Untersuchungen und äusserst interessante Anwendungen zu begründen

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

suchen — dass „der Molenbruch eines in Lösung befindlichen Nichtelektrolyten dem über der Lösung herrschenden Partialdruck dieser Molekülgattung proportional ist", woraus dann folgt, dass der Proportionalitätsfaktor der Sättigungsdruck der verflüssigten Monomoleküle der betreffenden Substanz ist.

Aus dieser Annahme zieht Dolezalek den Schluss, dass jede Abweichung von diesem Verhalten auf chemische Vorgänge in der Lösung zurückzuführen ist. Und zwar ergibt sich, dass der aus obiger Hypothese folgende geradlinige Verlauf der molekularen Dampfdruckisotherme in eine konkav nach der Konzentrationsachse gekrümmte Kurve übergeht, wenn eine oder beide Komponenten assoziiert sind, und dass er in eine konvex nach unten gekrümmte Kurve übergeht, wenn sich die normal gedachten Komponenten chemisch verbinden.

Diese Darlegungen geben uns nun ein Mittel an die Hand, die Dolezalekssche Theorie auf ihre Berechtigung und ihre Brauchbarkeit für die korrekte Wiedergabe der Erscheinungen hin zu prüfen.

Nach Dolezalek müssen nämlich die partiellen Dampfspannungen einer aus zwei normalen Flüssigkeiten bestehenden Lösung stets lineare Funktionen der molekularen Konzentrationen der Flüssigkeiten in der Lösung sein. Gibt es nun aus unzweifelhaft normalen Flüssigkeiten bestehende Lösungen, deren Partialspannungskurven konkav nach unten gekrümmt sind, so folgt daraus, dass die Annahme der Dissoziation einer oder beider Komponenten zur Erklärung dieser konkaven Krümmung nicht herangezogen werden kann, da ja normale Komponenten aus einfachen Molekülen bestehen, die eben darum einen weiteren Zerfall nicht zulassen, und dass somit nach einer anderen Erklärung dieser speziellen Erscheinung gesucht werden muss. Die Erklärung müsste dann die von uns angenommene Nichtidealität gewisser Gemische sein.

In der Natur scheint es nun tatsächlich Lösungen zu geben, die trotz der Normalität der Komponenten Dampfspannungskurven besitzen, die einen nach unten konkaven Verlauf aufweisen. Die zwei Fälle, die mir vorläufig gegen die uneingeschränkte Gültigkeit der Dolezalekschen Theorie zu sprechen und eine Erweiterung derselben zu fordern scheinen[1]) entnehme ich Kuenens Buch: „Die Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen". In dessen Tabelle auf Seite 129 finden wir:

[1]) Es ist mir leider nicht möglich, Einsicht in die entsprechenden Arbeiten zu bekommen, um mich über die Vergleichbarkeit der Resultate zu vergewissern.

Hexan und Oktan	gerade
Benzol und Brombenzol	gerade
Hexan und Benzol	Maximum

und andererseits:

Äthylacetat und Äthylpropionat	gerade
Benzol und Brombenzol	gerade
Äthylacetat und Benzol	Maximum

Es müssten aber nach Dolezalek — falls, wie gesagt, die Resultate vergleichbar sind — sowohl das Gemisch

Hexan und Benzol

als auch

Äthylacetat und Benzol

geradlinige Dampfspannungskurven besitzen, was ganz und gar nicht der Fall ist, geht ja doch die Konkavität sogar bis zur Bildung eines Maximums.

Sollten aber auch die Angaben in Kuenens Tabelle nicht vergleichbar sein — etwa weil das Verhalten der verschiedenen Gemische sich auf verschiedene Temperaturen bezieht —, so haben wir trotzdem in dem angegebenen Verfahren ein wertvolles Mittel, Dolezaleks Theorie auf ihre allgemeine — denn die spezielle ziehen wir nicht in Zweifel — Berechtigung hin zu prüfen. Es genügt einfach eine Reihe von Flüssigkeiten, die zweifellos normal gebildet sind, auf ihr Verhalten inbezug auf den totalen Dampfdruck zu untersuchen. Ein einziger einwandfreier Fall von Konkavität der Dampfspannungskurve genügt, um die Dolezaleksche Hypothese als allgemeine Grundlage einer Theorie der Gemische verwerfen zu müssen.

Lissabon, November 1920.

Bücherschau.

Die Atome von Jean Perrin. Mit Autorisation des Verfassers deutsch herausgegeben von A. Lottermoser. Zweite Auflage. XVI und 196 Seiten mit 13 Textfiguren. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1920. Preis geh. M. 9.—.

Der Herausgeber hat keine wesentlichen Änderungen an dem Text der ersten Auflage vorgenommen und nur Fehler verbessert, die sich in die Übersetzung eingeschlichen hatten. Unter den augenblicklich herrschenden Verhältnissen war ein anderer Ausweg vielleicht nicht möglich. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass der Verfasser das Buch heute nicht mehr in dieser Form veröffentlichen würde. Die erste Auflage erschien 1913, wurde also zu einer Zeit geschrieben, wo die neue grossartige Entwicklung der Atomistik kaum in ihren Anfängen zu erkennen war. In dem Buche ist infolgedessen weder vom Bau des Atoms noch dem der Kristalle und seiner Aufklärung durch die Röntgenspektroskopie die Rede, der Inhalt des Buches steht also für den heutigen Leser entschieden im Widerspruch zu seinem Titel.

Wer allerdings eine elementare Darstellung des Gebietes der Molekulartheorie sucht, wird wohl noch immer kaum eine klarere und elegantere finden, und das Buch kann deshalb auch heute noch empfohlen werden. *Halban.*

Qualitative Analyse von Johannes Hoppe. Dritte verbesserte Auflage. Sammlung Göschen. 1920.

Das kleine Buch gibt eine Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer Stoffe. Die Anordnung ist im wesentlichen dieselbe wie bei der zweiten Auflage. Wegen der zahlreichen praktischen Winke, die von grosser Erfahrung des Verfassers zeugen, und wegen der sehr plastischen Darstellung wird es auch dem Geübten manches bieten. *F.*

Die Fette und Öle von Dr. Karl Braun. Leipzig, Sammlung Göschen, 1920.

Der Verfasser gibt einen knappen und dabei doch umfassenden Überblick über das heute mehr als je für uns so wichtige Gebiet der Fette und Öle, wobei auch die Erfahrungen des Krieges Berücksichtigung fanden. Einleitend wird die Entstehung, Zusammensetzung und Gewinnung der Fette und Öle nebst deren Reaktionen besprochen. Es folgt eine Tabelle der Fett- und Ölkomponenten sowie eine kurze Beschreibung der qualitativen und quantitativen Untersuchungsmethoden.

Der zweite Teil des Buches enthält eine Aufzählung aller technisch wichtigen tierischen und pflanzlichen Fette nebst deren Eigenschaften und Verwendung. Literaturverzeichnis, Atomgewichtstabelle und eine Tabelle der Kennzahlen vervollständigen das Büchlein, das jedem empfohlen werden kann, der sich auf diesem Gebiet orientieren möchte. In vielen Fällen wird es auch als Leitfaden für Untersuchungen ausreichen. — Ein Hinweis auf das grundlegende Werk von Holde dürfte m. E. im Literaturverzeichnis nicht fehlen, während andererseits einige der angeführten Zeitschriften wegfallen können.

W. S.

Die Metalle und ihre Verbindungen von Prof. Dr. J. Koppel. I. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Magnesiumgruppe (Sammlung Göschen Nr. 812). II. Kupfergruppe, Aluminiumgruppe, Titangruppe, Bleigruppe (Nr. 813). III. Gruppen des Vanadiums, Chroms, Mangans, Eisens und Platins (Nr. 814). Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co. Berlin W 10 und Leipzig. Preis pro Band M. 2.10 und 100 Prozent Verlegerteuerungszuschlag.

Der Inhalt der vorliegenden Bände reicht erheblich über dasjenige hinaus, was der Titel andeutet, da der Verfasser sich nicht darauf beschränkt, die Stoffe nach charakteristischen Eigenschaften und Gewinnung zu beschreiben, sondern auch die bestimmenden physikochemischen Erscheinungen sowie die wichtigsten technologischen Beziehungen behandelt. Dass ihm dies auf sehr kleinem Raume und in sachlich einwandfreier, pädagogisch zweckmässiger Weise gelungen ist, muss lobend hervorgehoben werden, desgleichen, dass sehr viel quantitative Angaben in guter Auswahl gemacht werden, die etwaigen Mangel eines grösseren Nachschlagewerkes in vielen Fällen auszugleichen vermögen. *C. D.*

Neuere Untersuchungen über Laktone (1907—1915) von Erwin Ott. Sonderheft aus Herz, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. XXVI. 36 Seiten. Preis M. 2.50. Stuttgart, F. Enke 1920.

Eine zusammenfassende Darstellung „Über die Laktone" ist bereits einmal, im Jahre 1903, von E. Hjelt in der gleichen Sammlung erschienen. Im vorliegenden Heft findet man nun weniger eine vollständige Zusammenstellung aller seitdem erschienenen Arbeiten über die Laktone als vielmehr vorzugsweise die Behandlung bestimmter zum besonderen Arbeitsgebiet des Verfassers gehöriger Gruppen dieser Körperklasse. Von den Veröffentlichungen über die β-Laktone und ihre Spaltungsreaktionen und über das alte Problem der Konstitutionsaufklärung der 1·2-Dicarbonsäurechloride, an welchen Verfasser einen hervorragenden Anteil hat, sind alle wesentlichen in recht geschickter Weise berücksichtigt. Sehr lesenswert ist der, auch die ältere Literatur einschliessende, geschichtliche Überblick über den Kampf um die symmetrische oder asymmetrische Struktur der besonders an den Phtalyl-, Succinyl- und Maleinsäurechloriden studierten Dicarbonsäurechloride. Auch der diesem Arbeitsgebiet ferner stehende Chemiker wird die Abhandlung nicht ohne Interesse lesen. *Eg. M.*

Chemie der Kohlenstoffverbindungen I und II von Prof. Dr. Hugo Bauer. (Sammlung Göschen.)

Prof. Dr. Hugo Bauer gibt in knapper Form eine Übersicht über die aliphatischen Verbindungen. Die Einteilung des Buches ist klar und einleuchtend. Es wird zuerst der Begriff des Kohlenwasserstoffs definiert und der Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erklärt. Die Gruppen der Halogenverbindungen, Alkohole und Säuren werden als Abkömmlinge der gesättigten und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe disponiert. Im Anschluss an die Alkohole werden Thioalkohole, Äther und Ester behandelt, auf die Säuren folgen an der Carboxylgruppe substituierte Produkte, die im Alkylrest substituierten Säuren und Polycarbonsäuren. Ein besonderes Kapitel behandelt die stickstoffhaltigen Verbindungen. Den Abschluss bildet eine kurze Besprechung der Cyanverbindungen der Kohlensäurederivate und der Kohlehydrate. Durch

die leicht fassliche Darstellungsweise und durch das Eingehen nur auf die hauptsächlichsten Zusammenhänge und Reaktionen ist das Büchlein dem Anfänger zur Einführung in die organische Chemie sehr zu empfehlen. *Dr. J. H.*

Die Teerfarbstoffe von Prof. Dr. Hans Th. Bucherer. Sammlung Göschen.

Das kleine Buch bringt in knapper Form eine vorzüglich angeordnete Übersicht über die Teerfarbstoffe und wird auch dem Nichtfarbstoffchemiker eine schnelle Orientierung auf diesem Spezialgebiet leicht ermöglichen. In dem Kapitel „Zwischenprodukte" kann dem Umfange des Buches entsprechend nur ganz kurz auf die verschiedenen gebräuchlichen Herstellungsmethoden eingegangen werden. Das Büchlein kann durchaus empfohlen werden. *Dr. J.*

Ausführung qualitativer Analysen von Professor Dr. Wilhelm Biltz. Zweite und dritte Auflage. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1920. Preis M. 18.—.

Kurz vor dem Kriege erschien die erste Auflage, jetzt, 1920, folgen die zweite und dritte. Dem Akademiker könnte es angesichts der vielen Darstellungen der qualitativen Analysen, die schon vorhanden sind, befremdlich erscheinen, dem Praktiker ist es nicht verwunderlich. Denn das Buch füllt eine Lücke aus, es war notwendig und wird immer notwendiger werden, je mehr es bekannt wird. Obwohl in erster Linie für Studierende geschrieben, ist das Buch geeignet in hervorragendem Masse der Praxis zu gute zu kommen. Das hat seine guten Gründe: Der Chemiker lernt die qualitative Analyse kennen in ihrer Bearbeitung für didaktische Zwecke im Hochschulunterricht, in Übungsbeispielen. Er soll die Reaktionen der chemischen Grundstoffe anwenden und die typischen Scheidungsmethoden der anorganischen Chemie ausführen lernen. Dazu können naturgemäss nur typische Fälle vorgeführt werden. Unzweifelhaft ist es: Chemie lernen unsere Chemiker in den analytischen Kursen des anorganisch-chemischen Praktikums, aber analysieren lernen sie nicht. Unsere Lehrbücher und Anleitungen für die qualitative Analyse sind folgerichtig vom chemisch-didaktischen Standpunkt aus geschrieben, und die Handbücher sind „zu klassisch" für praktische Zwecke. Hier ist das Biltzsche Buch eine bewusste Reform: Der Verfasser löst sich vom Hergebrachten und gibt eine qualitative Analyse, nicht wie sie am Arbeitsplatz des Studenten erscheint, sondern wie sie am Experimentiertisch eines Werkslaboratoriums oder eines Geologen, Mineralogen oder Physiologen wirklich ist.

Wer für wissenschaftliche oder technische Zwecke mit eigenen Händen wirkliche Praxis in der qualitativen Analyse erwerben will, arbeite die Anweisungen des Buches durch, er wird doppelte Freude haben: Die Freude am Erfolg und die Freude an einer ausserordentlich gewandten Darstellung mit beherzigenswerten und erfrischenden Ausführungen über den Stil des Analysierens. *Ernst Wilke-Dörfurt.*

Die Anaphylaxie von Ch. Richet. Übersetzung von Dr. med. J. Negrin y López. Leipzig, Verlag der Akademischen Verlagsanstalt, 1920. 221 S. Preis geb. M. 23.—.

Charles Richet, der bekannte Physiologe der Pariser Universität, hat im Jahre 1902 das Wort „Anaphylaxie" geprägt, um die merkwürdige Eigenschaft gewisser Gifte zu bezeichnen, welche die Empfindlichkeit des Organismus für ihre Einwirkung erhöhen statt vermindern. Seit dieser Zeit ist dieses Arbeitsgebiet zu einem beträchtlich grossen

Wissenszweig angewachsen, auf dem sich Forscher aller Länder beteiligt haben. Dies erweist das am Schluss der Monographie angehängte Literaturverzeichnis von 23 Seiten, das bis zum Jahre 1913 reicht, in dem Richet dieses Buch niedergeschrieben hat. Wenn auch die bis 1920 erschienenen Arbeiten „nicht besonders zahlreich" sind, so sei hier doch auf eine eben jetzt erschienene Arbeit von W. Weichardt in der D. med. Wochenschr. (1920, Nr. 51), verwiesen, die den gegenwärtigen Stand der Lehre von der Eiweissüberempfindlichkeit zur Darstellung bringt. Richets Werk, das recht übersichtlich in einzelne Abschnitte eingeteilt ist, verwertet nicht nur die durch Tierexperimente sich ergebenden Folgerungen, sondern betrachtet auch im besonderen die Ergebnisse, die sich für die verschiedenen Zweige der Medizin und für einzelne Krankheiten ergeben. In einem besonderen Abschnitt wird die alimentäre Anaphylaxie einer sehr genauen Analyse unterzogen, unter besonderer Berücksichtigung der sog. leucocytären Reaktion, die das rohe Fleisch hervorruft, das gekochte dagegen nicht. Die vielen biologischen und medizinischen Probleme, die mannigfachen Anregungen machen die Lektüre dieses wertvollen und dabei leicht lesbaren Werkes zu einem besonders reizvollen. Übersetzung und Ausstattung lassen nichts zu wünschen übrig. *Dr. Erich Ebstein (Leipzig).*

Raum, Zeit, Materie. Vorlesungen über allgemeine Relativitätstheorie von Hermann Weyl. III. umgearbeitete Auflage. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1920.

Die dritte Auflage seit 1918! Dass Bücher über Relativitätstheorie jetzt viel gelesen werden, ist nicht überraschend; dass dieses Buch schon in 3. Auflage erscheinen muss, ist erfreulich, weil es ein Buch ist, das den Leser zu ernster Arbeit zwingt; denn wenn der Verfasser auch im Vorwort betont, dass er nur ein Minimum von Kenntnissen voraussetzt (sogar die Maxwellsche Theorie in ihren Grundlagen ableitet), so darf das doch nicht so verstanden werden, als ob der Leser hier mühelos die Ergebnisse der Relativitätstheorie gewinnen könnte; im Gegenteil, er hat bei den mathematischen Vorbereitungen ein ganz beträchtliches Quantum von Arbeit zu leisten, und das Knacken „der harten Schale" wird den meisten Lesern viel Mühe machen, die der Verfasser allerdings dadurch nach Möglichkeit zu erleichtern sucht, dass er alles, was für das Verständnis nötig ist, selbst ableitet. Wer die Mühe, die er auf das Durcharbeiten verwenden muss, scheut, der bleibt dem Buche am besten fern; äussere Sensation wird er nicht finden.

Man merkt an verschiedenen Stellen dem Verfasser an, dass er die philosophisch-erkenntnistheoretische Seite der Theorie für die wichtigere hält und sich lieber mit dieser ausführlich beschäftigen möchte. Trotzdem kommt sie nur an wenigen Stellen zu Worte und der eigentliche Aufbau des Buches geschieht vom sicheren Boden der Mathematik aus. Die Voraussetzungen, ohne die es natürlich nicht geht, werden klar formuliert

Die Hauptunterschiede gegen die beiden ersten Auflagen liegen im II. und IV. Kapitel. Im II. Kapitel bringt der Verfasser seine eigenen Untersuchungen über nichteuklidische Geometrie und ihre Anwendung auf die Relativitätstheorie zum Abschluss. Das IV. Kapitel enthält eine Darstellung seiner Versuche, eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie zu geben. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, eine Beurteilung ihres Wertes für die Erkenntnis muss noch der Zukunft überlassen bleiben; er wird wesentlich davon abhängen, ob es gelingen wird, auf dem beschrittenen Wege, der schon zur Maxwellschen Theorie geführt hat, zum Wirkungsquantum zu gelangen, und damit Einblick in die Strahlungstheorie zu gewinnen. *Harms.*